

# かご型カーボンナノ材料の調製、評価、その応用に関する研究

著者	名村 優
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/48639">http://hdl.handle.net/10097/48639</a>

# 博士學位論文

論文題目 かご型カーボンナノ材料の  
調製、評価、その応用に関  
する研究

提出者 東北大学大学院環境科学研究科

物質材料循環学 コース

学籍番号 A7GD1503

氏名 名村 優

指導教官	田路 和幸教授
研究指導教官	石田秀輝教授          佐藤義倫助教
審査委員 (○印は主査)	○ <u>田路和幸教授</u> 1 <u>石田秀輝教授</u> 2 <u>橋田俊之教授</u> 3 <u>B. ジャヤデワン教授</u> 4 <u>佐藤義倫助教</u>

提 出 者 略 歴	
氏名      名村   優	昭和   2 6 年   7 月   1 8 日   生
本籍              神奈川県	国籍              日本
履   歴   事   項	
【   学   歴   】	
昭和 4 6 年 4 月 1 日	東北大学工学部   入学
昭和 5 1 年 3 月 3 1 日	東北大学工学部   金属加工学科   卒業
平成 1 9 年 4 月 1 日	東北大学環境科学科研究科   入学
平成 2 1 年 9 月 1 日	同                      卒業
【   職   歴   】	
昭和 5 1 年 4 月 1 日	日鐵溶接工業株式会社   入社
昭和 6 2 年 8 月 1 日	同和鋳業株式会社          入社

## **Abstract**

### **The research for synthesize, purification and estimation of the basket type carbon nanomaterials**

There are 3 big problems in the world which are the resource exhaustion of mineral and energy, the environmental contamination and the globally warming by green house effect gases.

The mineral exhaustion occurs not only rare metals such as In but also base metals of Cu, Zn, Pb and noble metals of Au and Ag in the near future. The metals obtained from ores are used for vehicles and electric products and etc. In old time, the waste of them after using caused environmental contamination. Recently, the waste has been reviewed at high content of valuable metals. To establish sustainable society, sifting focus from mining and smelting to recycling by gathering the waste..

By the other hand, CO<sub>2</sub> content is rapidly increasing year by year with the crisis of global warming. The crisis of global warming as well as exhaustion of fossil fuel are desire us to restrain the consumption of energy and to develop green energy instead of fossil fuel.

Single-wired carbon nanotube (SWCNT) is free from exhaustion of resource and environmental contamination by wasting, because it is consist of only carbon. And it has many excellent advantages like as electric conductivity, thermal conductivity, characteristics of semiconductor, high tensile strength, low density and etc. And it has both property of conductor and semi-conductor. If SWCNTs are applied for many kinds of product, SWCNTs contribute not only to reduce consumption of energy and resource but also develop green energy by photovoltaic power generation.

To tell the truth, conventional SWCNTs, however, contains much impurities and low crystalline by defects. So here are little reports of good result of application.

In this research, pure and high-crystalline SWCNTs are synthesized and established the estimation method of them, and discussed the applications.

DC arc discharge method was chosen for the synthesis of the suit which contained much pure and high-crystalline SWCNT. After air oxidation and acid treatment to

remove impurities and annealing at 1200 °C , the 99.8% purity and high-crystalline SWCNTs was obtained first in the world. The purified SWCNTs were confirmed they were high purity by TG, CP-MS and Raman Spectroscopy.

The SWCNTs annealed in the high vacuumed atmosphere were confirmed high crystalline by HRTEM. But HRTEM could not estimate bulk SWCNTs, we studied Cryo-TDS to estimate the crystalline of bulk SWCNTs.

The relationship between etch peak temperature of hydrogen desorption, hydrogen adsorption site and the defects of SWCNT, discussing the relationship between the peak temperature which was observed as desorbed H<sub>2</sub> according to the increasing temperature and the physical adsorbed site in the SWCNT by the Van Der Waals interaction. As a result, the no defect and high-crystalline SWCNTs had only a peak temperature at 20K. It was proved that Cryo-TDS could estimate the crystalline of bulk SWCNTs and the SWCNTs synthesized and purified in this study had no defect and high-crystalline.

For exploring the application of pure and high-crystalline SWCNTs, conductivity of the nanocomposites combining the SWCNTs and Ag nanoparticles were examined to use the property of ballistics conductivity. The conductivity of the SWCNTs film was increased according to not only the content of Ag nanoparticles but also increasing the heat treatment temperature to remove organics. But Ag nanoparticles cohered and precipitated by migration. As a result, the ballistics conductivity was not clearly appeared.

And the photocurrent, photoresponsivity and photo-electromotive force of the SWCNT film was measured exploring the application for semiconductor such as solar cell or photo-switch.

The photocurrent of high-crystalline SWCNTs film, defect-induced SWCNTs film and Graphite film were measured. The high-crystalline SWCNTs film showed higher photocurrent than defect-induced film, and graphite did not show photocurrent.

Photoresponsivity and photo-electromotive force of the high-crystalline SWCNTs film paste on the interdigital transducer. When light radiated, direct resistivity was increased and when light turn off, the resistivity was decreased. As this phenomena

was evoked, the high-crystalline, the SWCNTs had possibility for application of photo-switch.

Photo-electromotive force was also observed, it showed the possibility for the device of solar cell.

This study showed the method to obtain pure and high-crystalline SWCNTs by arc discharge method and high vacuum anneal and possibility of the many kind of applications by appealing excellent properties. But it is still necessary more studies to realize actual products.

## 目 次

第1章	緒言	1
1-1	環境について	1
1-2	研究テーマの選定	6
1-3	カーボンナノチューブの発見	7
1-4	籠型カーボンナノチューブである単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) の特長	8
1-5	SWCNTs の合成・精製方法	10
1-5-1	合成	10
1-5-2	精製	11
1-6	従来の SWCNTs の問題点	11
1-7	研究概要	12
第2章	アモルファスカーボンロッドを陽極としたアーク放電法による単層カーボンナノチューブの合成・精製・キャラクタリゼーション	14
2-1	緒論	14
2-2	実験	15
2-2-1	アモルファスカーボンロッドの作製方法	15
2-2-2	「アモルファスカーボンロッド」を使用したアーク放電法による SWCNTs の合成	15
2-2-3	比較サンプル：「グラファイトロッド」を使用したアーク放電法に よる SWCNTs の合成	16
2-2-4	SWCNTs の精製手順	16
2-2-5	評価装置	17
2-3	結果と考察	19
2-3-1	アモルファスカーボンロッドの評価	19
2-3-2	合成直後のススの評価	21
2-3-3	精製された SWCNTs の評価	24
2-4	結論	29

第 3 章	単層カーボンナノチューブの結晶性評価	30
3-1	緒論	30
3-2	実験	31
3-2-1	試料	31
3-2-2	極低温熱脱離測定法	31
3-2-3	評価装置	32
3-3	結果と考察	34
3-3-1	HRTEM、ラマン散乱分光法、BET, ICP-OES による試料 の評価	34
3-3-2	cryo-TDS による測定結果	36
3-3-3	cryo-TDS を利用した結晶性評価の例	40
3-4	結論	41
第 4 章	高結晶単層カーボンナノチューブの電気物性	45
4-1	銀ナノ粒子 / SWCNT 複合膜	45
4-1-1	緒論	45
4-1-2	実験	46
4-1-2-1	高結晶 SWCNTs の合成・精製	46
4-1-2-2	高結晶 SWCNT フィルムの作製	46
4-1-2-3	「as-purified SWCNT film」への Ag ナノ粒子の担持	46
4-1-2-4	評価装置	47
4-1-3	結果と考察	47
4-1-4	結論	53
4-2	SWCNT films の光電流	55
4-2-1	緒論	55
4-2-2	実験	56
4-2-2-1	高結晶 SWCNTs	56
4-2-2-2	光電流測定用試料フィルムの調製	57
4-2-2-3	緻密化した高結晶 SWCNT フィルムの調製	57



4-2-2-4	SWCNT フィルムの電極への接着	58
4-2-2-5	光電流測定装置	59
4-2-2-6	量子効率	59
4-2-3	結果と考察	60
4-2-4	結論	62
4-3	SWCNTs の光応答性	65
4-3-1	緒論	65
4-3-2	実験	65
4-3-3	結果と考察	67
4-3-3-1	SWCNT film の光照射 on-off 繰り返し応答性	67
4-3-3-2	SWCNT film に対する光照射強度を変えた時の抵抗の 特性評価	68
4-3-3-3	照射強度を変えて、照射 on-off 時の抵抗値の緩和を下記の 二項の exp 関数で近似した際の、各 exp 関数の抵抗係数と 照射強度の関係	69
4-3-3-4	時定数の長い緩和に対する低周波 0.01 ～ 1kHz における交流 インピーダンスの測定結果	71
4-3-3-5	光照射強度 70cm 時における光起電力の照射 on-off 時の 緩和特性	72
4-3-4	まとめ	73
第 5 章	結言・今後の研究課題	74
5-1	総括	74
5-2	今後の研究の展開	76
5-2-1	SWCNTs の合成・調製	76
5-2-2	SWCNTs の評価	77
5-2-3	SWCNTs の応用	77
謝辞		80

## 第1章 緒言

### 1-1 環境について

現在の世界は①鉱物資源や化石燃料資源の枯渇、②排出物による環境の汚染、③CO<sub>2</sub>を中心とした温暖化効果ガス増加による地球温暖化といった一筋縄では解決できない3つの大きな問題を抱えている。

表 1-1 に金属鉱物資源の可採埋蔵量と消費量から算出した可採年数を示す。

最近話題になっているIn等のレアメタルのみならず、Cu, ZnといったベースメタルやAg, Auといった貴金属も枯渇の危機に瀕している。BRICsの旺盛な需要増と非鉄メジャーの寡占、資源ナショナリズムもこれに拍車をかけていて、目的金属の品位高い鉱石が枯渇し、不純物の多い低品位鉱からの金属の採取は新たな環境汚染を生む恐れがある。

レアメタルの代表格であるPt等の白金族はここには入っていない。可採年数は南アフリカの鉱山だけで200年以上あるといわれている。Ptは枯渇資源ではなく、むしろ低品位のPt鉱石を大量に採取することはエネルギー、残渣によって地球環境を破壊するといわれているように環境とエネルギー問題とされている。

資源枯渇問題は環境、エネルギー問題と関連して複雑な様相を呈している。

表1-1 金属資源の可採年数

(2005年度時点，米国地質調査所資料より試算)

インジウム 5. 8	銅 31. 3	鉄 94. 6
アンチモン 13. 0	タンタル 33. 3	コバルト 121. 7
銀 13. 8	タリウム 38. 0	テルル 164. 0
金 16. 8	タングステ ン	リチウム 194. 3
鉛 19. 9	マンガン 40. 0	バナジウム 208. 3
亜鉛 22. 0	ニッケル 41. 3	希土類 715. 4
錫 22. 3	モリブデン 48. 0	
カドミウム 25. 8	セレン 59. 0	

発展途上国の急激な発展により、環境汚染の問題や資源の枯渇による資源高騰の問題が発生している。リーマンショックを契機とした世界的なリセッションで沈静化しているが、再び、石油をはじめとした資源は高騰の兆しを見せている。



図1-1 資源循環型社会の構築

資源枯渇問題を解決するためには資源循環型の社会を形成する必要がある。

図 1-1 に示した図は資源循環型の社会を実現するための 1 つのビジネスモデルである。これまで金属は鉱石を選鉱、製錬した素材を、加工し機能を高めて、自動車、パソコン、携帯電話などの最終製品に組みこまれてユーザに供給されてきた。やがて、寿命が尽きた製品は廃棄され、その廃棄物から拡散する重金属による環境汚染が大きな社会問題となっている。しかしながら、この廃棄物をよく調査すると表 1-2 に示すように鉱石に負けない含有量の金属分を含有していることがわかる。これらを収集して再び金属資源としてリサイクルする活動が活発になってきている。

図 1-2 の左上の図は 1860 年から 2000 年までの大気中の CO<sub>2</sub> の濃度を示したもので 20 世紀以降急激に増加している。原因として石油、石炭などの化石燃料

表1-2 都市鉱山」の金属含有量

品目	重量 g/台	Au g/t	Ag g/t	Cu %	Pd g/t	Pb %	Bi %	Se %	Te %	Zn %	Cd %	As %
ポータブル MDプレー	100	230	1,400	8.7	10	0.003	0.001	<0.001	<0.001	0.022	0.002	<0.001
ポータブル CDプレーヤー	170	130	1,210	5.5	6	0.180	0.002	0.001	<0.001	0.003	0.002	0.010
カセット プレーヤー	140	40	850	8.2	6	0.140	0.004	0.004	<0.001	0.008	<0.001	0.006
デジタルカメラ	360	170	500	5.6	4	0.020	0.040	<0.001	<0.001	0.005	0.001	<0.001
デジタルビデオ	930	100	630	6.9	30	0.190	0.013	0.001	<0.001	0.011	0.001	0.014
携帯電話	100	400	2,300	17.2	100	0.37	0.02	<0.01	<0.001	1.4	<0.01	0.003
携帯音楽 プレーヤー	50	500	2,400	11.3	50	0.400	0.003	0.001	<0.001	0.011	0.002	0.023
鉱品位(参考)	20	150	28~30			0.1~0.3	<0.01			0.1~0.4		0.01~0.04

の大量使用によ影響が大きく、これに森林伐採による CO<sub>2</sub> 吸収能力の減少が追い打ちをかけて大気中の温暖化ガスである CO<sub>2</sub> 濃度が上昇しているといわれている。図 1-2 の右上の図は 9 世紀から 20 世紀にかけての大気中の CO<sub>2</sub> 濃度を示したもので産業革命以降のエネルギー多消費型の社会により影響が顕著である。

図 1-2 の左下の図は赤線が各年代の CO<sub>2</sub> 濃度、青線が地球の平均気温を示しており大気中の CO<sub>2</sub> 濃度と地球の温暖化が良く一致していることを示している。一部懐疑論者も存在するが、CO<sub>2</sub> による地球温暖化は事実として受け止められている。このまま CO<sub>2</sub> が増加し気温が上昇すれば、気候をもとに戻せなくなる No Return Point が近い将来やってくる。この危機を防止するため 2030 年で CO<sub>2</sub> を 550 ppm 以下に抑えようとすれば CO<sub>2</sub> 排出量を現在の半分に抑制する必要がある。

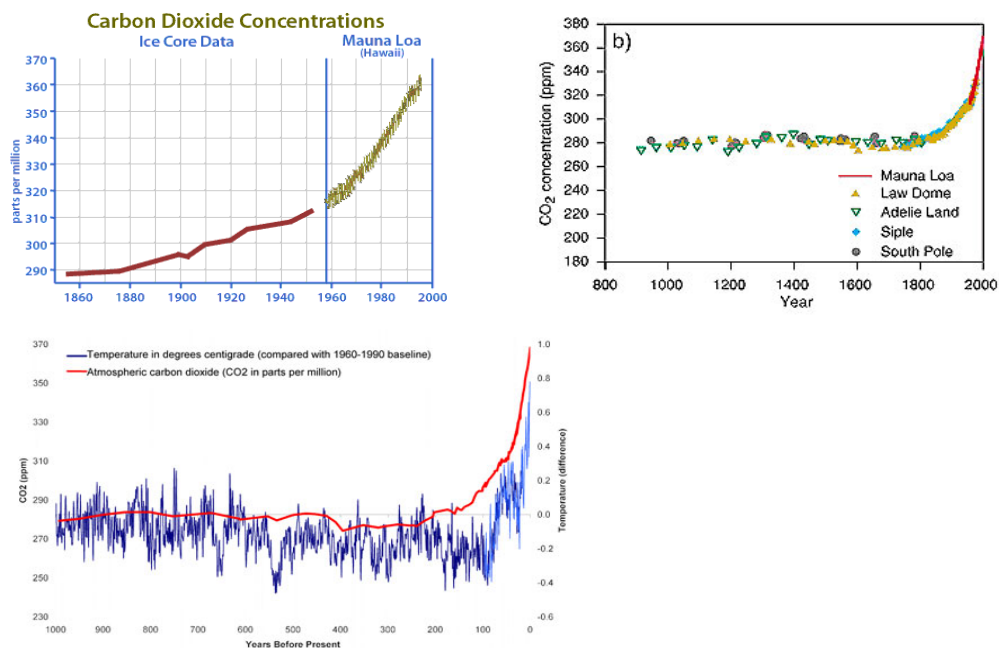


図1-2 気候変動 主なグラフ・図表

加えて、図 1-3 に示すように化石燃料は 2030 年頃に採掘のピークを迎え、その後減少していく。したがって、温暖化、エネルギー枯渇の両面からエネルギー問題に取り組む必要が生じている。すなわち化石燃料以外の部分をどうするかが技術課題となる。

世界は概ね 3 つの方向に動き出しているが、発展途上国の経済情勢や資源の高騰の影響も受けて複雑な動きを見せている。第 1 は石油以外のエネルギー利用を図ろうとして、天然ガスへの移行やメタンハイドレードの採掘検討などが行われているが、石油よりも CO<sub>2</sub> 排出は少ないが地球温暖化の根本的解決とはならない。原子力発電所の建設がラッシュを迎えているが核拡散問題やウラン資源の枯渇、核廃棄物の環境汚染問題など、決定打とはならないであろう。究極的には太陽光発電、風力発電もしくはバイオ燃料といった再生可能なエネルギーに移行せざるを得ない。しかし、図 1-4 に示すように本命とみられている Si 系太陽光発電にも大きな問題を抱えている。すなわち、大量の Si を得るために製品の 4 倍の SiCl<sub>4</sub> 廃棄物を発生させることになる。最近売上げを伸ばしている Cd-Te は Cd による環境汚染、Te の資源枯渇問題を含み、CIGS も資源問題を抱え、色素増刊型太陽電池も Ru といった年間 40 t 程度しか生産されていない

白金属の使用が必須となっている。すなわち、太陽光発電も解決すべき多くの技術課題を抱えている。

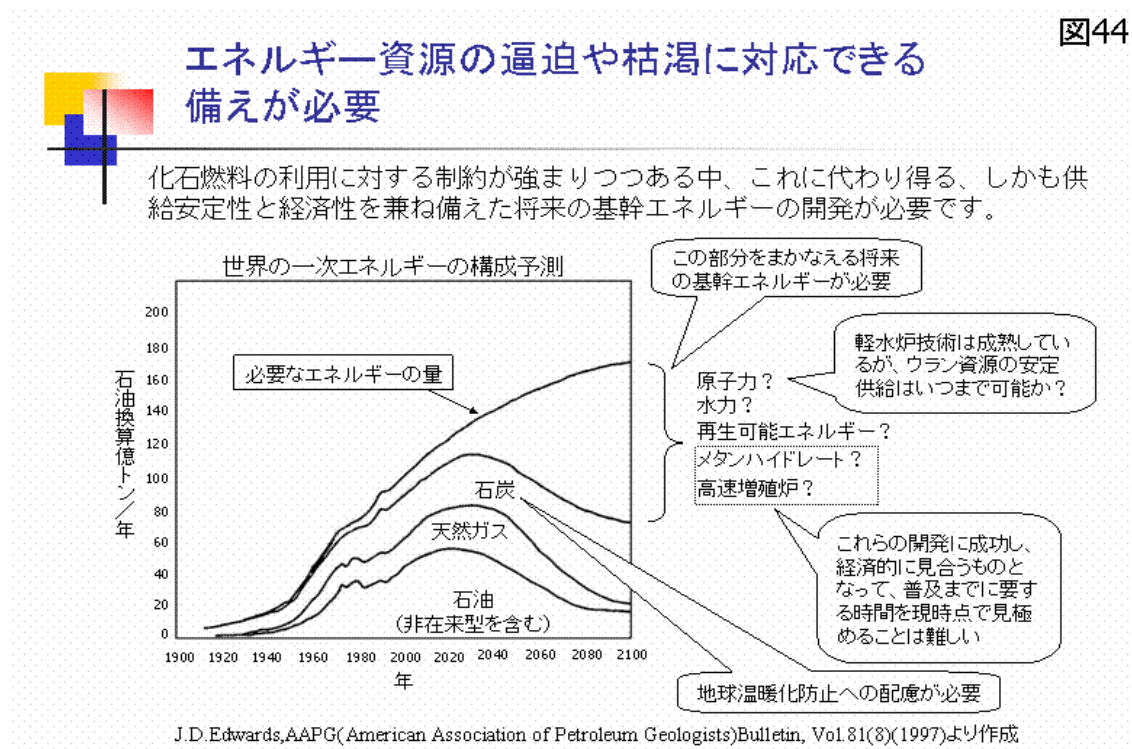


図 1-3 世界のエネルギー構成予測

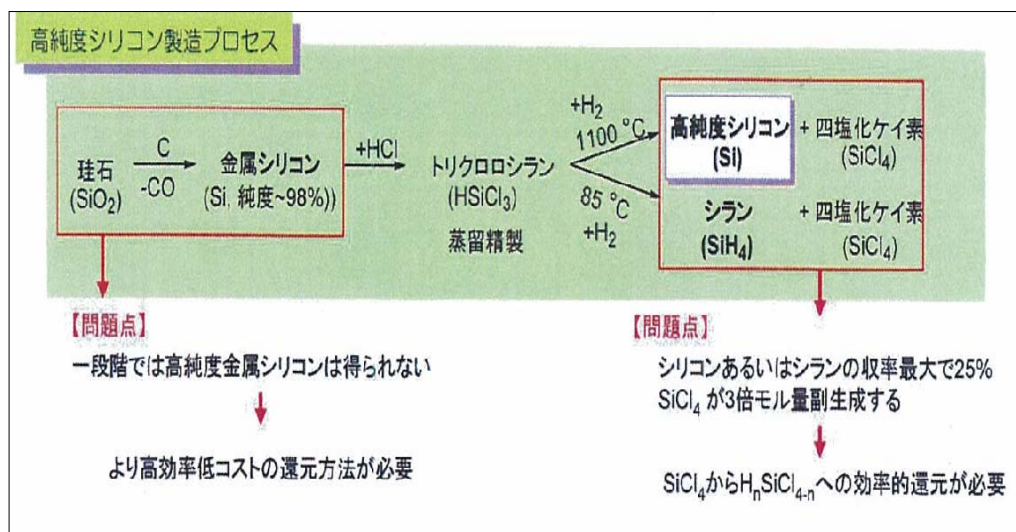


図1-4 Si太陽電池の問題点

第2は省エネルギーの促進である。自動車メーカーはハイブリッドカー、電気自動車等の脱石油をはかるだけでなく、1L当たりの走行距離をのばすことに必死に取り組んでいる。一般的な各工場では総量でのエネルギー削減、CO<sub>2</sub>削減は困難で、効率的な設備の導入や廃熱の回収によりエネルギー原単位の削減に取り組んでいるのが現状である。

第3はレアメタル等資源枯渇の懸念により、生産するのに多大なエネルギーが必要な材料から再生可能な、または資源が比較的豊富な材料への転換によって問題の解決を図ろうとするものである。一例をあげれば、自動車の排ガス処理や燃料電池の触媒として使用されているPtの代替え材料が盛んに研究開発されている。

世界が現在の文明水準を維持しながら、地球環境を守っていくためには、資源、エネルギー、環境のすべてに対応できる新しい材料を開発し、その材料の特長を生かした製品を開発していく他にない。いずれにせよ、世界が抱える3つの課題は技術開発によって解決可能であると考ええる。

## 1-2 研究テーマの選定



最近話題となっているカーボンナノチューブは炭素を素材として合成され、様々な特性を発揮するため、新しい材料として注目されているのでその特長をまとめると以下ようになる。

- ① Cは地球上に広く分布し、かつ豊富であり枯渇する配がなく、廃棄後のリサイクルも容易
- ② Cに毒性がなく広く地球上に拡散しても公害を振りまく心配がない  
(ナノサイズによる毒性はまだ検討中)
- ③ カーボンナノチューブは材料的特性(引張り強度、低密度)、熱的特性(熱伝導度)、電気的特性(電気伝導度、半導体特性)に優れる。

以上のように優れた特性を有しており、さまざまな用途の応用が期待できるが、開発段階であり、安価で特長を十分引き出せる合成方法を研究し、その応用製品を開発することは低炭素、資源循環型の社会構築に貢献できることと考えて研究テーマとして選定した。

### 1-3 カーボンナノチューブの発見

フラーレン( $C_{60}$ )が1985年 H. W. Kroto、R. E. Smalley、R. F. Curl<sup>1</sup>らによって発見された。フラーレンは12個の正五角形と20個の六角形が60個の炭素原子によって構成され、直径約0.71nmのサッカーボールを形作っている。

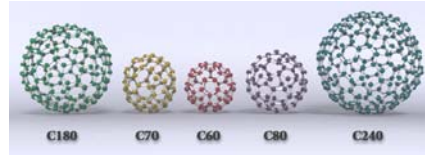
その後、1991年直流アーク放電の陰極堆積物の中からNEC基礎研究所の飯島研究員によってグラファイトの各層が入れ子構造的に積層しているほぼ完全にグラファイト化した、先端部がフラーレンと同様に5員環で円筒状に閉じている多層カーボンナチューブ<sup>2</sup>が発見された

1993年には飯島・市橋とBethuneらによって、Fe, Co, Niなどを触媒として生成したススの中から単層ナノチューブ(single-walled carbon nanotubes: SWCNTs)を発見した<sup>3,4</sup>。単層のカーボンナノチューブは直径1.0 nm ~ 3.0 nmで長いものは数 $\mu\text{m}$ の長さがある。SWCNTの細いものの直径で0.7 $\mu\text{m}$ であり、多層カーボンナノチューブとは明らかに異なり、むしろ直径0.71nmの $C_{60}$ に近いと言える。

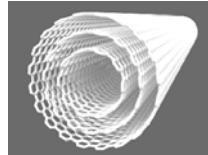


# 単層カーボンナノチューブの発見

- 1985年 フラーレン H.W.Kroto、R.E.Smalley



- 1991年 多層ナノチューブ 飯島



- 1993年 単層ナノチューブ 飯島、Bethune



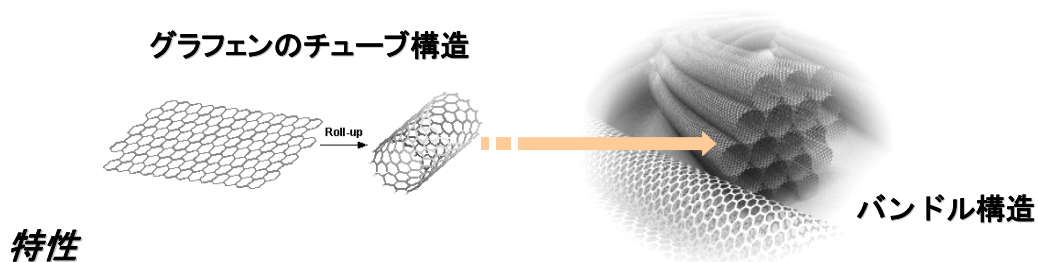
図 1-5 単層ナノチューブの発見

## 1-4 籠型カーボンナノチューブである単層カーボンナノチューブ

### (SWCNTs) の特長

SWCNTs はグラフェンを筒状に丸めて、両端にキャップをした形になっており、表面エネルギーが高いために通常はバンドルを形成している。直径は 1.0 ～ 3.0 nm、長さは 10  $\mu\text{m}$  以下、密度は 1.4 g/cm<sup>2</sup> である。強度は 200 GPa と高張力鋼の10倍と高く、ヤング率も 1.2 TPa と剛性も高くフレキシビリティにも富んでいる。バリスティック伝導性があり、 $10^3 \sim 10^5 \text{ S/cm}$  と銅よりも遙かに高電気伝導性を示す。熱伝導性も 5800 W/m · K とダイヤモンドの3倍も高い。

## 単層カーボンナノチューブ (SWCNTs: single-walled carbon nanotubes)



### 特性

・サイズ	直径: 1 - 3 nm 長さ: < 10 $\mu\text{m}$ 密度: 1.4 g/cm <sup>3</sup>
・機械強度	引張強度: 約 200 GPa ヤング率: 約 1.2 TPa
・電気伝導率	導電率: $10^3 \sim 10^5$ S/m (金属・半導体) バリスティック伝導 (高速キャリア移動)
・熱伝導率	5800 W/m · K (ダイヤモンド: 2000 W/m · K)

図1-6 SWCNTsの特性

### SWCNT のカイラリティ

1 枚のグラフェンを巻いてできるチューブの構造は直径、カイラル角、及び螺旋方向の三つのパラメーターにより完全に指定されるが物理的に重要な性質の多くはカイラル角である。

カイラリティは図 1-7 に示すようにカイラル角にねじれのあるものとなないものにわけられ、チューブ電子状態を変化させて半導体と金属の性質が入れ替わると言われている。

## ナノチューブの直径、カイラリティー

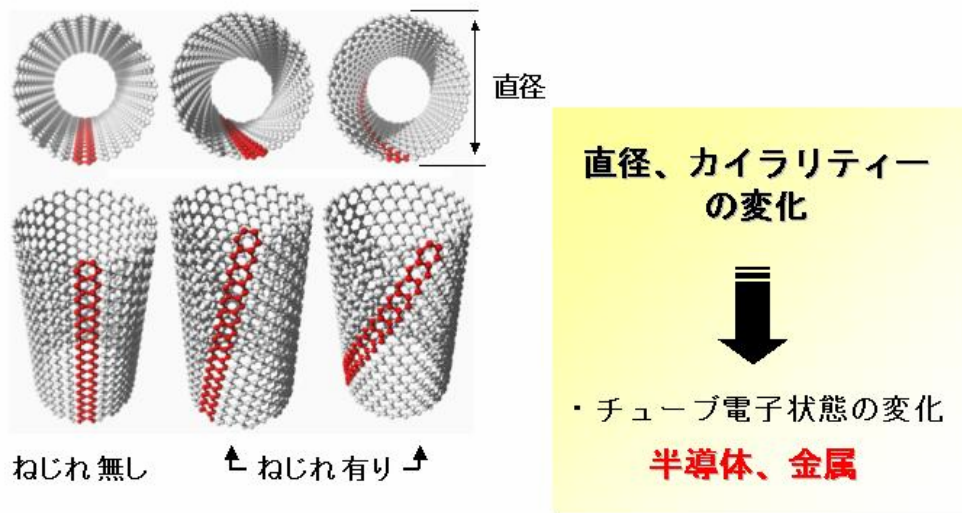


図 1-7 SWCNTs のカイラリティー

カイラリティーはアームチェアー、ジグザグ、カイラルの 3 種類の構造を持っている。カイラリティーが半導体としての性質を付与していて、カイラルのみが半導体の性質を与える。

### 1-5 SWCNTs の合成・精製方法

#### 1-5-1 合成

アーク放電法：二本の炭素電極を数 mm 離れた状態でアークを飛ばし、金属触媒を添加した陽極を蒸発させて SWCNTs を合成させる。不純物が多いという欠点があるが、非常に結晶性の良い SWCNTs が効率的に合成できる。

レーザー蒸発法：1200℃ に加熱したアルゴン中で、金属触媒入り炭素をレーザーで照射し、蒸発させる方法。不純物が少なく、結晶性の良い SWCNTs が得られるが、高価であり、生産性が低い。

CVD 法：炭化水素と触媒を 1000℃ 以上の温度で反応させ、高効率で CNT を生成する方法。条件により不純物の少ない MWCNTs も SWCNTs 合成できるが、非

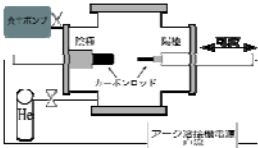
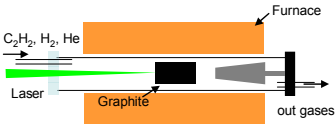
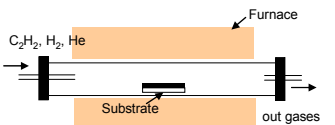
常に欠陥が多く、再現性にもとぼしい。

以上の観点から本研究ではアーク放電法を採用したが、純度と結晶性を高めるために、原料についてもさらに検討を加えることとした。

### 1-5-2 精製

従来法においては遠心分離や酸処理によって、高純度、高結晶の SWCNTs の調整が試みられていたが、欠陥のない SWCNTs は得られていないので、調整法についても検討を加える。

## SWCNTs の合成法による長所・短所

	長所	短所
<b>アーク放電法</b> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>欠陥が少ない</li> <li>大量生産が可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>不純物が多い (amorphous carbon, graphite, catalyst)</li> </ul>
<b>レーザー蒸発法</b> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>欠陥が少ない</li> <li>不純物が少ない (amorphous carbon, catalyst)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>高価</li> <li>低生産性</li> </ul>
<b>CVD法</b> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>大量生産が可能</li> <li>高収率</li> <li>不純物が少ない</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>欠陥が多い (高温で修復できない)</li> </ul>

### 1-6 従来の SWCNTs の問題点

今までの SWCNTs は合成段階で高結晶 SWCNTs の含有率が低く、アモルファスカーボンを除去する酸化工程、触媒を除去する酸処理工程で欠陥が導入されてしまい、欠陥のない高結晶性の SWCNTs は得られていなかった。SWCNTs の欠陥はその特性に大きく影響を与えるため、バルクとしての SWCNTs の特性の

報告はほとんどない。

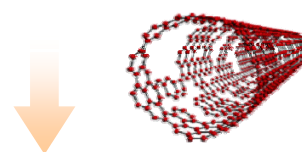


“Strong oxidation and acid refluxing, however, affect the structure of the nanotubes. Acid digestion of impurities also gives rise to functional groups on the nanotube surface.”

S. R. C. Vivekchand et al, *Small* 2005, 1, 920-923.

## SWCNTs 精製における処理方法

- ・アモルファスカーボン除去（燃焼酸化、湿式酸化）
- ・金属触媒除去（酸処理）
- ・グラファイト除去（遠心分離）



先端の5員環、チューブの6員環の炭素の欠損による欠陥の生成

図1-9 精製工程によるSWCNT 構造への欠陥の発生

## 1-7 研究概要

本研究においては第2章において欠陥のない完全な SWCNTs の効率的な合成・精製方法について検討を行っている。合成については、安価で SWCNTs の欠陥が少ないアーク放電法による合成条件を検討した後、熱処理、酸洗による精製条件の検討を行った。第3章では第2章で合成・精製された欠陥のない完全な SWCNTs の評価方法について検討を行っている。HRTEM、BET、ラマン散乱分光、Cryo-TDS による評価を比較検討すると共に Cryo-TDS によって欠陥を有する SWCNT と完全な SWCNTs の比較検討を行った。第4章では、SWCNTs の電気的特性に注目して、第1節ではバリスティック電導性を発揮させて高導電率の材料としての応用を、第2、3節では半導体の特性を発現させて太陽電池としての応用を検討した。第5章では本研究結果を総括すると共に今後の研究課題について言及した。

## 参考文献

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley,  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, 162-163.
2. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, 56-58.
3. S. Iijima, T. Ichihashi, Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. *Nature* **1993**, 363, 603-605.
4. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layerwalls. *Nature* **1993**, 363, 605-607.

## 第2章

### アモルファスカーボンロッドを陽極としたアーク放電法による単層カーボンナノチューブの合成・精製・キャラクタリゼーション

#### 2-1 緒論

アーク放電法は、欠陥の少ない良質な単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes: SWCNTs) を合成できる<sup>1-3</sup>。その一方で、アモルファスカーボン、金属ナノ粒子、金属内包グラファイトカプセル、特に陽極のグラファイト棒からスパッタされたグラファイトが多く、SWCNTsの純度が低いことが欠点である。アーク放電法で合成されたスス中のアモルファスカーボンは燃焼酸化<sup>4-6</sup>あるいは硝酸による湿式酸化<sup>7,8</sup>、金属触媒は酸処理により除去可能であるが、グラファイトを除去するためには、界面活性剤の添加による遠心分離<sup>9</sup>、サイズクロマトグラフィー<sup>10,11</sup>が必要であるため、手間と時間がかかる。また、その複数の精製工程により、ナノチューブ構造への欠陥・官能基の導入や溶媒吸着が起こり、ナノチューブの特性を引き出せないことも問題となっている<sup>12</sup>。一方、アーク放電法で合成されたススからのSWCNTsの純度の評価は多数報告されているが<sup>12</sup>、透過型電子顕微鏡、ラマン散乱分光測定、熱分析、近赤外吸収分光法<sup>13</sup>の評価によるのみで、X線回折法 (X-ray diffraction: XRD) によるグラファイトの不純物の評価はこれまで報告されておらず、グラファイト不純物の評価を合わせることでSWCNTsの純度を評価することが要求される。そこで、従来のアーク放電法に使用されるグラファイト陽極からスパッタされるグラファイトを生成させないように、アモルファスカーボンから構成される陽極を用いることにより、簡易に高純度のSWCNTsを精製できようと考えた。これまで、SWCNTsを合成するためのアーク放電用陽極ロッドは、金属触媒粉を入れるための穴を加工するために、グラファイトロッドが使われ、アモルファスカーボンロッドでSWCNTsを合成した例はほとんど報告されていない。ここでは、アモルファスカーボン陽極ロッドを作製して、アーク放電法による単層カーボンナノチューブを含むススを合成し、SWCNTsの精製、および評価を行った。

## 2-2 実験

### 2-2-1 アモルファスカーボンロッドの作製方法

以下の方法により、アモルファスカーボンロッドを作製した：

- (1) カーボンブラック（シースト TA；東海カーボン株式会社）にコールタールピッチを加え（全重量の40 wt%を添加）、混合する。
- (2) 粘土状の硬さが見られたら、「固練り」を3時間行った（「固練り」は、硬いケーキ状の状態での混合に時間をかける操作のことで、混合物にせん断が作用し、混ざりが良くなる）。
- (3) 固練り終了後、円板状（約  $\phi 100 \times 20$ ）のモールドに詰めて、加圧50 kg/cm<sup>2</sup>、403 K、3分間成形する。
- (4) 次に、窒素雰囲気下、昇温5 K/minで、1273 Kまで加熱し、1273 Kで2時間保持して焼成を行った。
- (5) その後、徐冷し、モールドをはずすと、 $\phi 100 \times 20$  mmの円板が作製される。
- (6) この円板から、サイズ6×6×70 mmの角棒を作製し、中心に $\phi 3.2$  mm、深さ50 mmの穴を開けた。

### 2-2-2 「アモルファスカーボンロッド」を使用したアーク放電法によるSWCNTsの合成

以下の方法により、SWCNTsを合成した：

- (1) 中心に $\phi 3.2$  mm、深さ50 mmの穴が開いた6×6×70 mmの角棒に、C（アモルファスカーボンロッドの炭素）：Fe：Ni：S = 3：1：1：0.1（質量比）の粉末を詰めて、アーク放電の陽極とする。
- (2) 陰極は直径16mm、50 mmのグラファイト棒（純度99.9%）とした。アークチェンバーに陽極、陰極をセットし、真空引きした。10<sup>-2</sup> Torrまで真空引きされたら、陽極と陰極を接触させ、直流電流70Aを流し、5分間ベーキングを行った。これは、詰めたパウダーを焼成させ、かつ炭化水素を分解させるために行った。
- (3) 30分間の冷却後、一度Heガスを100 Torrまで満たして、再度真空引きし



た。

- (4)  $10^{-2}$  Torr まで真空引きされたら、He ガスを 100 Torr まで満たして、90A で放電を行った。この電流値は、アーク電流密度（陽極の単位断面積あたりのアーク電流値）が  $2.5 \text{ A/mm}^2$  になるように調整した。放電の時間は約 10 min であった。
- (5) 放電終了から30分間の冷却後、チェンバーを開け、壁側と天板のススを回収した。

### 2-2-3 比較サンプル：「グラファイトロッド」を使用したアーク放電法による SWCNTs の合成

中心に  $\phi 3.2 \text{ mm}$ 、深さ  $50 \text{ mm}$  の穴が開いた直径  $6 \text{ mm}$ 、長さ  $65 \text{ mm}$  の丸棒に、C（グラファイト）:Fe:Ni:S = 3:1:1:0.1（質量比）の粉末を詰めて、アーク放電の陽極とする。陰極は直径  $16 \text{ mm}$ 、 $50 \text{ mm}$  のグラファイト棒（純度 99.9%）とした。その他は、アモルファスカーボンロッドと同様の操作で放電を行った。

### 2-2-4 SWCNTs の精製手順

精製は以下の手順で行った：

- (1) 大気中、 $723 \text{ K}$  で30分間燃焼酸化した。続いて大気中、 $773 \text{ K}$  で30分間燃焼酸化した。
- (2) 燃焼酸化後のサンプルを  $1 \text{ M HCl}$  水溶液  $100 \text{ ml}$  に浸し、 $333 \text{ K}$  のオーブン中に12時間以上静置した。
- (3) その後、PTFE メンブランフィルター（直径  $47 \text{ mm}$ 、孔径  $0.1 \mu\text{m}$ 、ADVANTEC(株)）を用いて、濾液が中性になるまで精製水で洗浄しながら吸引濾過を行った。
- (4) 吸引後の濾過物を  $333 \text{ K}$  のオーブン中に12時間以上静置し、乾燥させた。
- (5) さらに、 $773 \text{ K}$  で30分間燃焼酸化および  $1 \text{ M HCl}$  水溶液を用いて上記と同様な処理を施した後、洗浄し回収した。
- (6) SWCNTs のカーボンネットワークには、精製処理由来の欠陥構造が存在しているため、真空度  $10^{-5} \text{ Pa}$ 、 $1473 \text{ K}$  で3時間アニール処理を行った。この処理を行うことにより、TEM 観察、極低温（ $12 \text{ K}$ ）による水素吸着脱

離測定から、SWCNT のカーボンネットワーク構造に欠陥が非常に少ないものであることがわかっている<sup>14</sup>。

## **2-2-5 評価装置**

### **走査型電子顕微鏡観察 ( Scanning Electron Microscope : SEM )**

SEM観察は、Field Emission型電子銃を有するHitachi S-4100を用い、加速電圧 5kV、Emission 電流  $10 \mu A$  で観察した。SEM観察に用いた試料は、瑪瑙乳鉢で粉碎した黒色物質を導電性カーボンテープの貼り付けたSEM用の試料ホルダーに固定した。

### **透過型電子顕微鏡観察 ( Transmission Electron Microscope : TEM )**

TEM 観察は、Field Emission型電子銃を有する Hitachi HF-2000 を用い、加速電圧 200kV で観察した。TEM 観察試料は、陰極堆積物の黒色物質をメタノールで超音波分散させ、その懸濁液をコロジオン膜の分散した Cu 製のマイクログリッド上にドロップし、常温、常圧で乾燥させて固定した。

### **透過型電子顕微鏡内エネルギー分散 X 線蛍光分析 ( Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : TEM-EDX )**

TEM-EDX 分析は、Field Emission型電子銃を有する Hitachi HF-2000 を用い、加速電圧 200kV で電子線をサンプルに当て、蛍光 X 線を NORAN Instruments の検出器を用いて元素分析を行った。TEM-EDX 分析試料は、TEM 観察試料と同様に陰極堆積物の黒色物質をメタノールで超音波分散させ、その懸濁液をコロジオン膜の分散した Cu 製のマイクログリッド上にドロップし、常温、常圧で乾燥させて固定した。

### **粉末 X 線回折測定 ( X-ray Diffraction : XRD )**

XRD測定は Rigaku X-ray Diffractometer を用い、加速電圧値 40 kV、電流値 20 mA、測定方法を FT ( Fixed Time )、計測時間 3.0 s、 $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ 、ステップ幅  $0.02^\circ$ 、発散スリット  $1/2^\circ$ 、散乱スリット  $1/2^\circ$ 、受光スリット 0.15 mm の条件で測定した。使用した X 線は Cu  $k\alpha$  (波長 0.15406 nm) である。

XRD測定に用いた試料は、1.0 mgのサンプルをエタノールに分散させた後に、0.1  $\mu\text{m}$  ポアサイズの PTFE メンブランフィルターでろ過し、薄膜（直径 16 mm）として乾燥させたものを、 $24 \times 18 \times 0.3 \text{ mm}$  のくぼみのあるガラスホルダーに設置して測定を行った。

### **ラマン散乱分光測定（ Raman scattering spectroscopy ）**

ラマン分光測定は、Modu-Laser Flexible Laser solutions 社製、Stellar-Pro-L（空冷 Ar イオンレーザー）を用いて、トリモノクロメーターを装備した Dilor Jobin-Yvon-Spex の T64000TA で測定した。励起波長 488.0 nm を試料に照射し、後方散乱されたラマン散乱光を集光カメラレンズによって、平行光線に変え、分光器によって分光したものを、液体窒素冷却 CCD マルチチャンネル検出器で検出した。試料がレーザーによってダメージを受けないように、試料に照射するレーザービーム径は約 100  $\mu\text{m}$  とし、レーザーパワー 30 mW、測定時間 120 秒、積算回数 2 回とした。ラマン分光測定に用いた試料は、真鍮製試料ホルダーに貼り付けた両面テープに、十分厚い乾燥サンプルを固定して測定した。

### **熱重量分析（ Thermogravimetry : TG ）**

熱重量分析は、Rigaku 社製 TG 8120 で測定した。乾燥サンプルを Pt パンに入れ、標準試料を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で、温度範囲は室温から 1273 K、昇温速度は 5.0 K/min、雰囲気は乾燥空気で行った。

### **拡張 X 線吸収微細構造（ Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS ）**

拡張 X 線吸収微細構造測定は、Rigaku 社製 R-XAS Looper で測定し、合成された触媒金属の状態について調べた。リファレンス試料として、Fe フォイル、Ni フォイルを使用した。

### **誘導結合プラズマ質量分析（ Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry : ICP-MS ）**

誘導結合プラズマ質量分析は、Perkin Elmer SCIEX 社の Elan DRC II で測定

を行った。測定サンプルは、炭素分を取り除いた金属触媒を、5ml の1M HNO<sub>3</sub> に溶かした溶液を分析した。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 アモルファスカーボンロッドの評価

図 1 にアモルファスカーボンロッドの XRD プロファイルを示した。HOPG の C 軸方向の面間隔、すなわち (002) 面の面間隔は 0.335 nm であり、

$2\theta=26.4$  (deg) にピークが現れ、結晶子が長周期にわたり発達しているため、回折強度も大きいことが知られている<sup>15</sup>。比較サンプルであるグラファイト棒は  $2\theta=26.4$  (deg) にピークが現れており、回折強度が大きいことから、グラファイトで構成された棒であることがわかる (図2- 1b)。

一方、アモルファスカーボンロッドの XRD プロファイルは  $2\theta=24.9$

(deg) にブロードなピークが現れている<sup>15</sup>。これは、(002) 面の面間隔が 0.357 nm とグラファイトに比べて非常に大きく、回折強度が低いことから、規則正しい層構造を持たない「乱層構造」<sup>15</sup> から構成される低黒鉛化度のカーボン材料であることがわかる。

このことは Raman 散乱分光法からも同じことが言える (図 2)。両ロッドでは、グラファイトの E<sub>2g</sub> 振動モード 1580cm<sup>-1</sup> のラマン散乱ピーク (G バンド) と、グラフェン構造の乱れた炭素物質から起因すると言われている 1360cm<sup>-1</sup> のラマン散乱ピーク (D バンド) が観察された<sup>16</sup>。

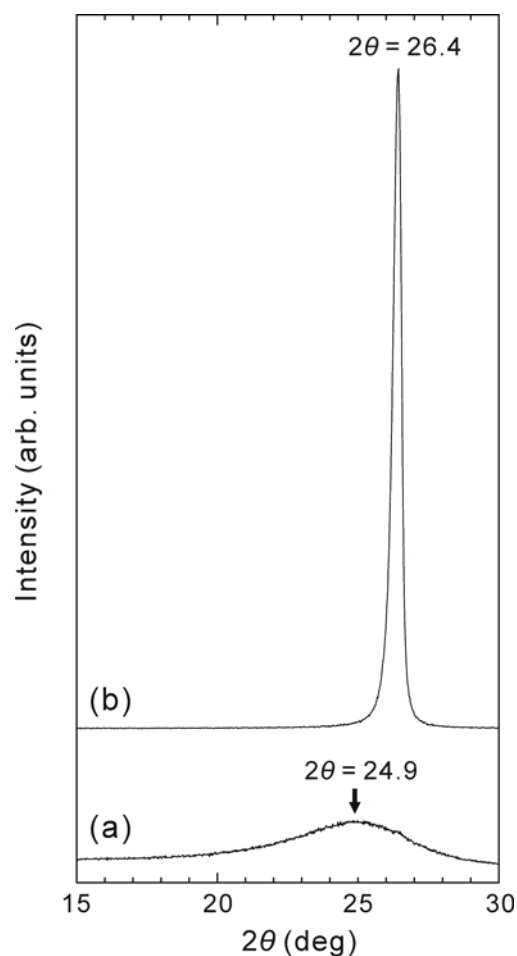
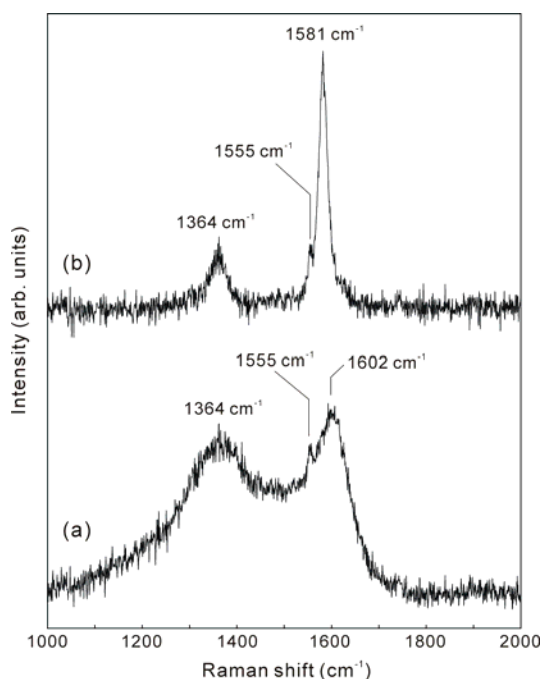


図 2-1 アモルファスカーボンロッドの XRD プロファイル (a) アモルファスカーボンロッド (b) グラファイトロッド



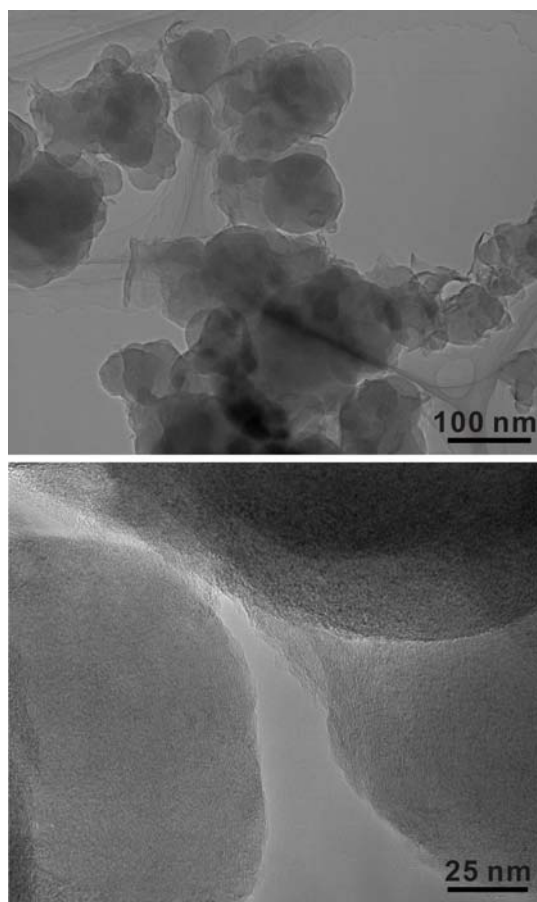
**図 2-2 アモルファスカーボンロッドの Raman 散乱スペクトル (a) アモルファスカーボンロッド (b) グラファイトロッド**

の球状で、数珠状にストラクチャーが発達しているため、原料のカーボンブラックの構造を保ちながら、形成されていることがわかる。1次粒子は

(002)面の格子像がとぎれとぎれに観察されていることから(図2-3b)、乱層構造からなる炭素物質であることがわかる。一般にグラファイトは、酸化開始温度が700°Cから始まる<sup>15</sup>。アモルファスカーボンロッドは、500°C、比較サンプルのグラファイト棒は約700°Cから質量減少が確認される(図2-4)。このことから、アモルファスカーボンロッドは規則正しい層構造を持たない「乱層構造」から構成され

DバンドとGバンドのピーク強度比( $I_D/I_G$ )は、アモルファスカーボンロッドは0.88、グラファイトロッドは0.28であり、アモルファスカーボンロッドのDバンドのラマン散乱ピーク強度が大きく、その半値幅も広いこと、さらにGバンドのピークが1600 $\text{cm}^{-1}$ と高波数に位置していることから、グラファイト構造の乱れた炭素物質が存在することを示唆して

いる。作製したアモルファスカーボンロッドを削った粉体のTEM写真を図3に示した。1次粒子は100~500nm



**図 2-3 アモルファスカーボンロッドの SEM 写真 (a) 低倍率 (b) 高倍率**

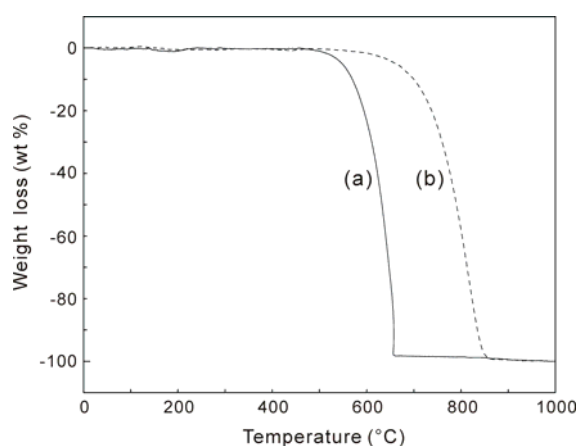


図 2-4 熱重量曲線 (a) アモルファスカーボンロッド (b) グラファイトロッド

ていることを示している。これは、グラファイト構造ではない乱層構造の方が酸素との反応場であるグラフィンのエッジが多数露出していること<sup>15</sup>、また数ナノオーダーのグラフィンであるため、熱的に不安定な構造であることが原因である。この作製したアモルファスカーボンロッド

の見掛け密度と電気導電率は  $1.25 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.39 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、

$1.48 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.60 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  のグラファイトロッドのものと比較すると小さい。これは、アモルファスカーボンロッドが乱層構造を持つ炭素物質がポーラスに固化されていることを意味している。

### 2-3-2 合成直後のススの評価

アモルファスカーボンロッドで合成されたススには、ナノ粒子、アモルファスカーボン、繊維状物質が合成されていた（図 2-5a,b）。TEM 観察から、繊維状物質はバンドルを組んだ SWCNTs が合成されていることが確認された（図 2-5c,d）。アモルファスカーボンは金属触媒を覆うように生成されていることがわかる。TEM-EDX 分析から、金属粒子の元素は、Fe、Ni で構成されていた。粒子直径に対する Fe、Ni 組成を表 1 に示した。直径 3 ~ 5 nm では、Fe の割合がやや多く、直径 10 nm 以上では、Ni 元素が多いことがわかる。ICP-MS での結果でも、合成直後のススに含まれる Fe、Ni の質量百分率は、4.5、5.9 wt% であり、Ni 元素が多いことが示された。

表 2-1 粒子直径に対する Fe、Ni 組成

Particle size	3 - 5 nm	10 - 15 nm	20 - 25 nm	100 - 150 nm
Fe (atom %)	$54.6 \pm 8.3$	$41.7 \pm 8.3$	$45.1 \pm 7.8$	$32.4 \pm 8.2$
Ni (atom %)	$45.4 \pm 8.3$	$58.3 \pm 8.3$	$54.9 \pm 7.8$	$67.6 \pm 8.2$

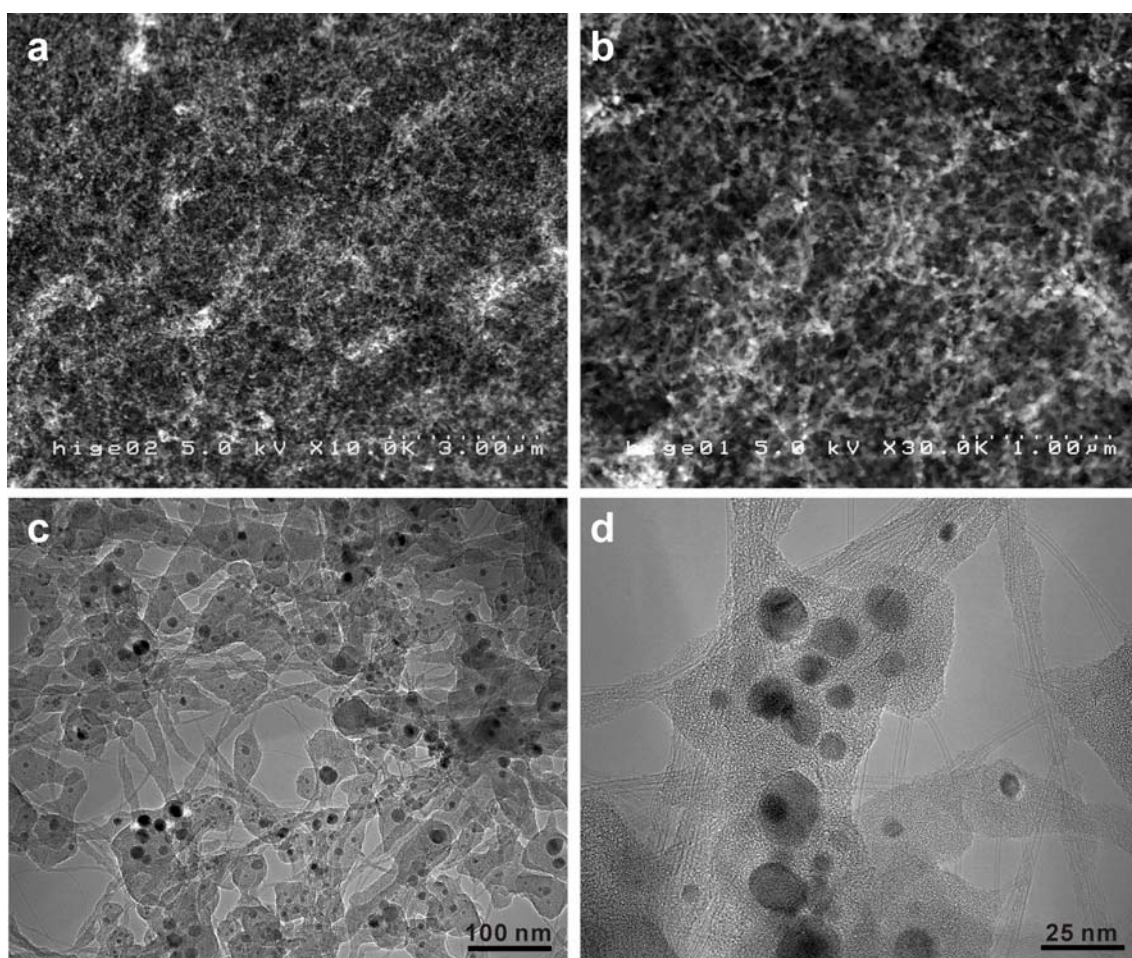


図 2-5 アモルファスカーボンロッドでアーク放電合成した合成直後のススの SEM 写真 (a, b) と TEM 写真 (c, d)

図 2-6 にアモルファスカーボンロッドで合成されたススの XRD パターンを示す。比較サンプルのグラファイトロッドで合成したススでは、(002) 面のピーク  $2\theta=26.3$  (deg) が非常に強く現れているのに対し、アモルファスカーボンロッドでは、ほとんど現れていないことから、グラファイトが合成されていないか、非常に少ないことがわかる。表 2-2 に単位質量当たりの (002) 面のピーク強度 (cps: counts per second) を示した。アモルファスカーボンロッドの as-grown ススでは、0 ~ 20 cps/mg であり、グラファイトロッドで合成したススの約 20 分の 1 であることが分かる。このことからアモルファスカーボンロッドでは、グラファイトが生成しにくいことが明らかになった。  $2\theta=43.6$  (deg) と  $50.8$  (deg) にあるピークは合金  $\text{FeNi}_3$  のピークプロファイルと一致しており、スス中に生成している触媒金属が合金であることが推測される。これを調べるた



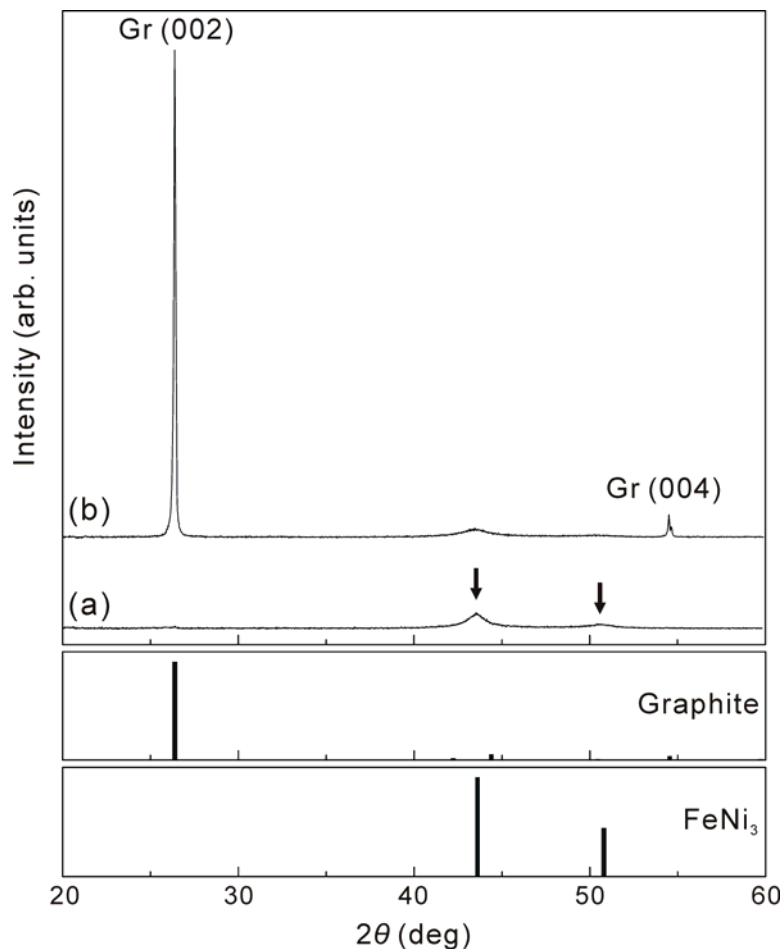


図 2-6 (a) アモルファスカーボンロッドでアーク放電合成した合成直後のススの XRD (b) グラファイトロッドで合成した合成直後のススの XRD

めに、スス中の金属触媒の Fe、Ni についての EXAFS<sup>17</sup> を測定した。図 2-7a、b はアモルファスカーボンロッドで合成した合成直後のススの Fe と Ni の EXAFS スペクトルを示す。比較サンプルのために、それぞれ Fe フォイル、Ni フォイルも示している。実験データから、Ni の EXAFS スペクトルは面心立方格子を持つ Ni 金属のスペクトルと同じである。一方、Fe の EXAFS スペクトルは、体心立方格子を持つ Fe 金属のスペク

トルとは異なっており、Ni の EXAFS スペクトルに似ている。EXAFS と TEM-EDX の結果から、アモルファスカーボンロッドで合成された合成直後のススの金属触媒は面心立方格子を持つ Ni リッチな Fe-Ni 合金であり、XRD からの結果と一致する。

表 2-2 単位質量当たりの ( 002 ) 面のピーク強度

Sample	Amorphous carbon rod	Graphite rod
As-grown soot	0 ~ 20	400 ~ 584
Purified SWCNTs	200 ~ 215	2063 ~ 2306



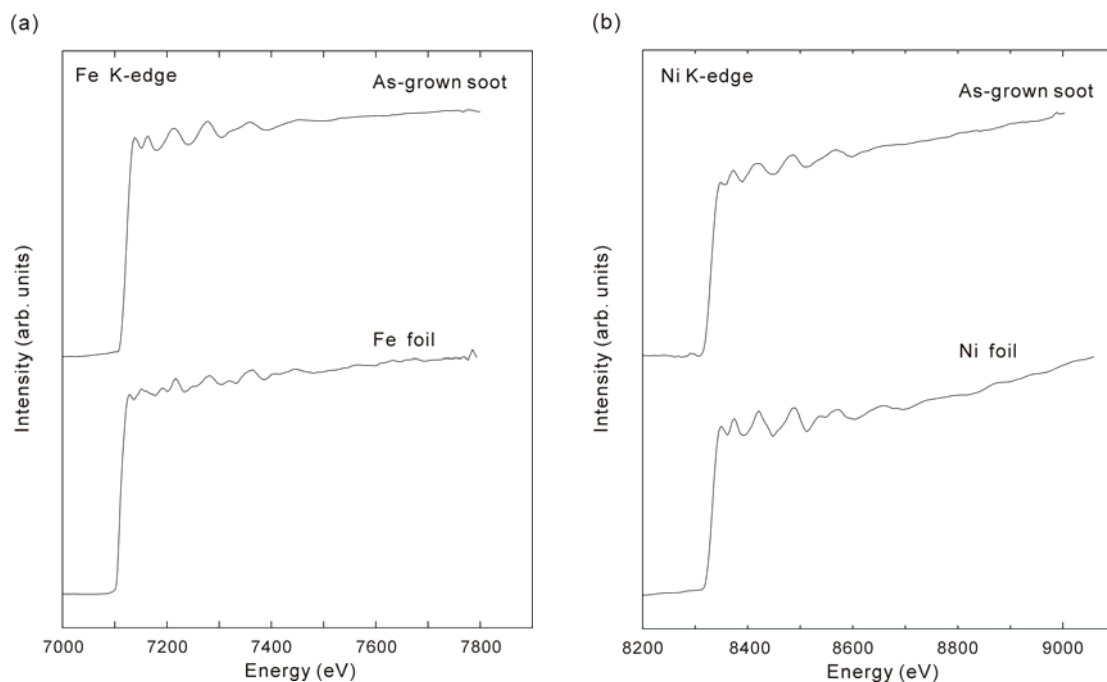
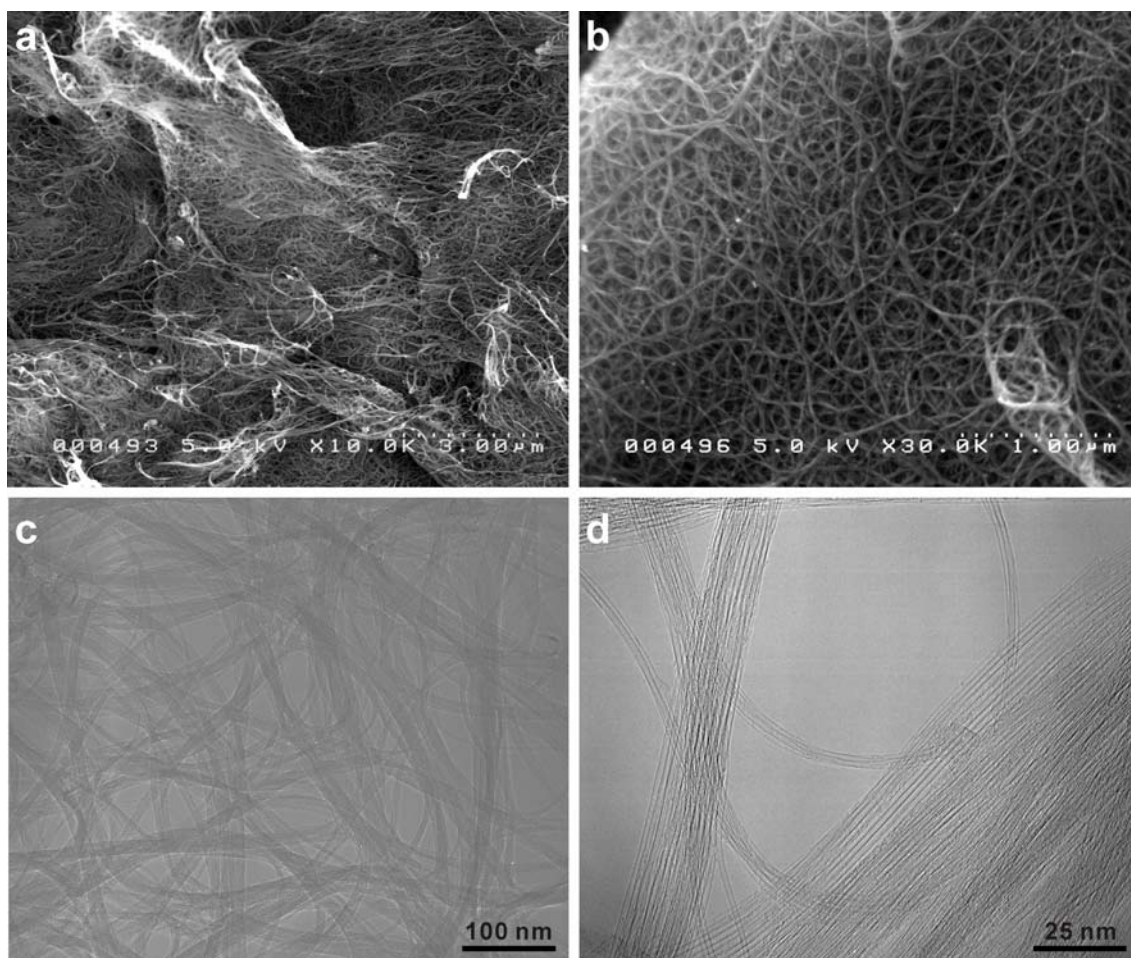


図 2-7 アモルファスカーボンロッドでアーク放電合成した合成直後のススの EXAFS (a) Fe K エッジ (b) Ni K エッジ

### 2-3-3 精製された SWCNTs の評価

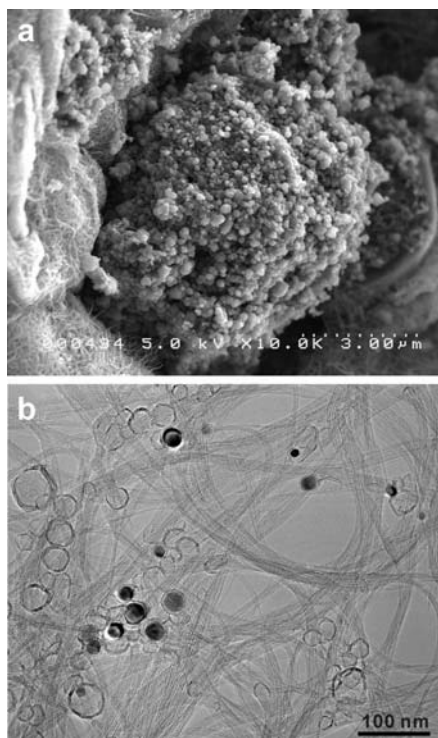
精製された SWCNTs の SEM 写真と TEM 写真を示す (図 2-8)。TEM 観察から、SEM 写真に示されているスパゲッティのように繊維状物質は SWCNTs であることが分かった。SWCNT 表面には非常にキレイであることが分かる。図 2-9 にアモルファスカーボンでの精製後の不純物粒子の SEM 写真 (図 2-9a) と TEM 写真 (図 2-9b) を示す。このナノ粒子は金属を内包していないグラファイトナノカプセルで構成されており、グラファイトナノカプセル粒子の凝集体  $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$  が観察された。このカプセルの由来はアモルファスカーボンロッドの球状の 1 次粒子がアーク放電による高温化で融滴となり、過冷却されながらグラファイト化が進行し、ススに到達したものと考えられる。

図 2-10 にアモルファスカーボンロッドで合成したススの精製処理試料の XRD を示す。比較として、グラファイトロッドで合成したススの精製処理試料も示している。グラファイト棒で合成したススとその精製後の SWCNTs には、 $2\theta=26.40$  (deg) にピークが現れ (図 2-10 の上段 2 つの XRD プロファイル)、グラファイトが試料に含まれていることが明らかである。実際に、精製されたサンプルには  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の大きなサイズのグラファイト状の物質が観察される



**図 2-8 アモルファスカーボンロッドでアーク放電合成したススの精製後の SEM 写真 (a, b) と TEM 写真 (c, d)**

(図 2-11)。このような塊は、アーク放電時の陽極のグラファイト棒が昇華せず、アーク放電によるスパッタリングにより、グラファイトとしてススに散布されることが原因である。一方、アモルファスカーボンロッドで合成したススの精製後の試料に現れるグラファイトのピーク ( $2\theta=26.38 \text{ deg.}$ ) は、やや低角度にショルダーを持っており、アモルファスカーボンロッドの由来のものではなく (図 2-1 参照、 $2\theta=24.9 \text{ deg.}$ )、アーク放電により生成された「グラファイトナノカプセル」のグラファイト由来のものと推測される。また、合成直後に現れていた FeNi 合金のピーク ( $2\theta=43.6 \text{ deg}$  と  $50.8 \text{ deg.}$  付近) は、精製後では観察されず、金属触媒が取り除かれていることがわかる。グラファイトロッド、アモルファスロッドのそれぞれのロッドで合成されたサンプルの精製後の単位質量当たりのグラファイト (002) 面のピーク強度から (表 2-2)、明らかにアモルファスロッドで合成したスス中に含まれるグラファイトは非常に少ない



ことがわかる。両ロッドに対して言えることであるが、精製後にグラファイトのピーク強度が大きくなっているのは、ナノチューブの純度が高くなる一方で、グラファイトが 500°C の大気燃焼では酸化されないため残存し、体積当りに占めるグラファイトの濃度が大きくなったためである。図 2-12 にアモルファスカーボンロッドで合成したススの精製前後でのラマン散乱スペクトルを示す。アモルファスロッドとグラファイトロッドで合成されたサンプルの精製前後のサンプルの D バンドと G バンドのラマン強度比から（表 2-3 ）、アモルファスロッドの合成したススの精製サンプルは、85～100 と非常に高く、純度が高いことがわかる。これは単位体積に占めるグ

ラファイトがなくなった分だけ、ナノチューブの純度が高くなったことを意味している。図 2-13 にアモルファスカーボンロッドで合成したススの精製前後での熱重量減少スペクトルを示す。合成直は Fe、Ni の金属触媒が炭素を酸化させる酸化剤の作用により<sup>12</sup>、573 K 付近から燃焼酸化が始まり、炭素分は約 773 K で燃焼し終える。一方で、精製後の SWCNTs は、823 K 付近から燃焼が始まっていることから、高結晶の SWCNTs であることがわかる。また ICP-MS により、精製後では 0.050、0.053 wt% であり、金属触媒も除去されていることがわかる。

TG の炭素の減少率と ICP-MS から、精製された SWCNTs の純度は約 99.8 % であり、SWCNTs の回収率（Purified SWCNTs / as-grown SWCNTs × 100）は 2 ～

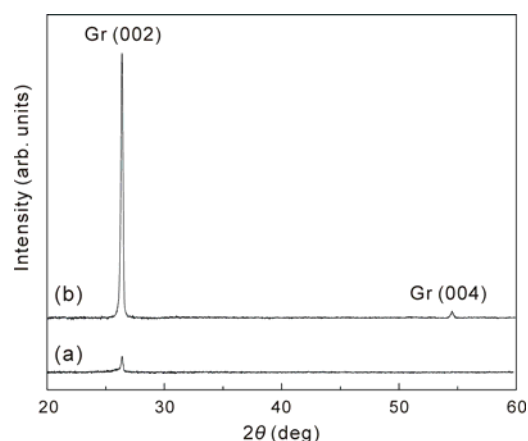


図 2-10 (a) アモルファスカーボンロッドでアーク放電合成した合成直後のススの XRD (b) グラファイトロッドで合成した合成直後のススの XRD

3 wt% であった。

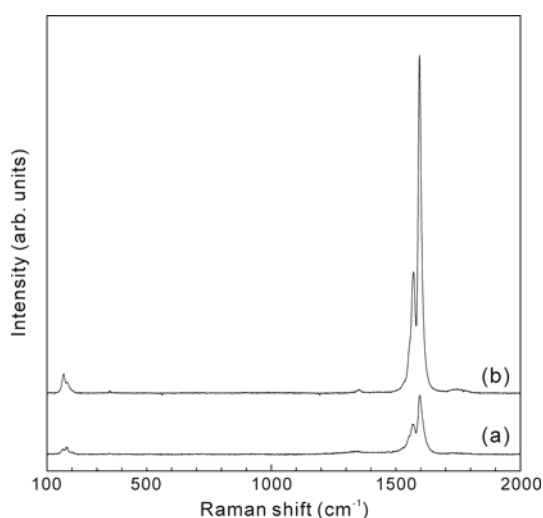
**表 2-3 アモルファスロッドとグラファイトロッドで合成されたサンプルの精製前後のサンプルの D バンドと G バンドのラマン強度比**

Sample	Amorphous carbon rod	Graphite rod
As-grown soot	23.5 ~ 40.0	34.5 ~ 52.6
Purified SWCNTs	80.0 ~ 100	76.0 ~ 80.0

グラファイトロッドで合成して得られた精製 SWCNTs と比較して、本研究で行ったアモルファスカーボンロッドで合成したススから得られた SWCNTs は、純度が高くなるものの、回収率は非常に低い結果となった。純度が上がった原因は、アーク放電によりスパッタされていたグラファイトが無くなったためであることは明白である。一方、低収率の原因は、陽極に使用したアモルファスカーボンロッドに原因が幾つか考えられる。アモルファスカーボンロッドは、見掛け密度が小さく、ポーラスなため、電気伝導率も低い。このため、陽極断面積あたりのから蒸発する炭素数が従来のグラファイトロッドの場合に比べて少ないことである。もう 1 つは、使用したアモルファスカーボンの黒鉛化度である。最近の報告で、様々な炭素物質（グラファイト、グラッシーカーボン、コークス）を陽極にして合成した SWCNTs の収率を調べた研究がある<sup>18</sup>。彼らの結果では、アーク放電温度分布と発生する C<sub>2</sub> ラジカルの量は陽極炭素の特性に依存せず、



**図 2-11 グラファイトロッドで合成した精製後のサンプル内の不純物グラファイト**



**図2-12 アモルファスカーボンロッドでアーク放電合成したススの合成直後 (a) と精製後 (b) のラマン散乱スペクトル**

SWCNTs の収率は陽極炭素の特性に依存することを報告している。高収率はグラファイトロッドで、低収率はグラッシーカーボンロッドであった。これは、グラファイトなどの骨格を持つカーボンネットワークが、SWCNTs が成長するためのトリガーとして働いていると考えられる<sup>19</sup>。今回のアモルファスカーボンロッドでは、黒鉛化度が非常に低く、 $sp^2$  混成軌道のカーボンネットワーク構造は非常に少ないため、低収率であったと考えられる。アモルファスカーボンロッドとグラファイトロッドで合成した SWCNTs の純度、収率を表 2-4 にまとめた。

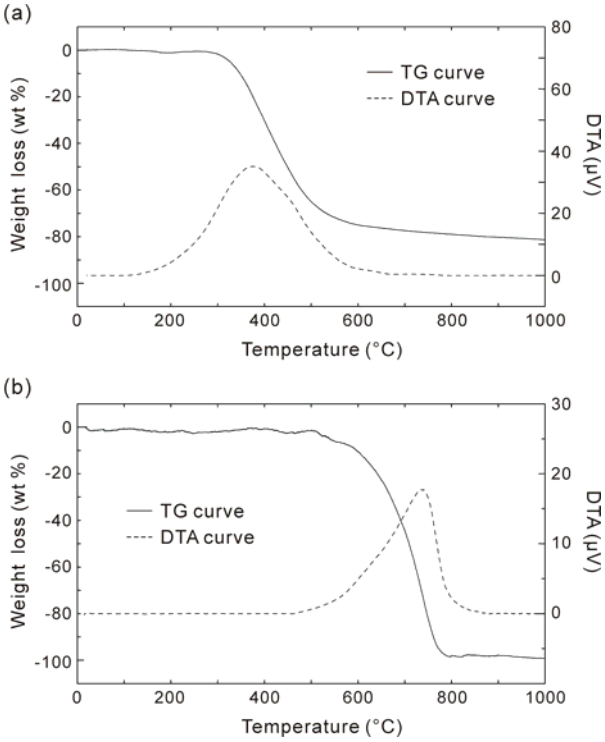


図2-13 アモルファスカーボンロッドでアーク放電合成したススの合成直後 (a) と精製後 (b) のTG曲線

表 2-4 アモルファスカーボンロッドとグラファイトロッドで合成した SWCNTs の純度と収率の比較

	Amorphous carbon rod	Graphite rod
Yield	2 ~ 3 %	10 ~ 12 %
Purity	99.8 wt%	98.0 wt%
Impurity	Metal 0.1 wt%	Metal 0.5 wt%
	Graphite capsules 0.1 wt%	Graphite 1.5 wt%



## 2-4 結論

SWCNTs を合成するために、アーク放電の陽極用のアモルファスカーボンロッドを作製し、アモルファスカーボンロッドを用いて、世界で初めて SWCNTs の合成を行った。合成ススにはグラファイトはほとんど生成されず、アモルファスカーボンロッドを陽極に替えることで、アーク放電のスパッタから生じるグラファイト不純物を大幅に減らすことができた。精製された SWCNTs には少量のグラファイトナノカプセルが含まれていたが、純度 99.8 wt%、収率 2 ～ 3% の SWCNTs を得ることができ、グラファイト系不純物の少ない高純度の SWCNTs を精製することができた。

## 参考文献

1. S. Iijima, T. Ichihashi, Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. *Nature* **1993**, *363*, 603-605.
2. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layerwalls. *Nature* **1993**, *363*, 605-607.
3. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique. *Nature* **1997**, *388*, 756-758.
4. K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina, Purifying Single-Walled Nanotubes. *Nature* **1996**, *383*, 679.
5. J. -M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, G. -S. Park, High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5677.
6. R. Sen, S. M. Rickard, M. E. Itkis, R. C. Haddon, Controlled Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Films by Use of Selective Oxidation and Near-IR Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4273-4279.
7. H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13838-13842.

## 第3章

### 単層カーボンナノチューブのカーボンネットワークの構造評価

#### 3-1 緒論

第2章において、SWCNTsを合成し、それを精製して欠陥のない完全なるSWCNTsを得ることができたと考えられるが、本章では精製されたSWCNTsが欠陥のない完全なSWCNTsの評価方法を検討し、確立する。

筒状のグラフェンからなる単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes: SWCNTs) はそのカイラリティーに応じて、種々の電子特性<sup>1-3</sup>、機械特性<sup>4,5</sup>、および化学特性<sup>6</sup>を示す。SWCNTsは、その特性がチューブ壁へのガス吸着<sup>7</sup>、融合<sup>6</sup>を含む構造欠陥および位相的欠陥、元素置換<sup>8,10</sup>、および官能基<sup>6,11</sup>を付加したことによる炭素結合の再ハイブリダイゼーションなどにより、強い影響を受けるといった意味では、理想的な「表面物質」と考えられる。様々に調製されたSWCNTsの実験データから、特性に大きな違いが報告されているが<sup>12</sup>、これはSWCNTsの炭素ネットワークの欠陥あるいは局所的なカイラリティーの変化に起因するものと考えられる。欠陥はSWCNTsの合成および精製中に容易に形成されるため<sup>13</sup>、カーボンネットワークの構造完全性を評価することがSWCNTsの研究には特に重要である。それにもかかわらず、今日までSWCNTsの同定法は、SWCNTsの局所構造を観察することに限り適用可能な高分解能透過電子顕微鏡検査法 (high-resolution transmission electron microscopy: HRTEM)<sup>14,15</sup> および原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM)<sup>16,17</sup>、バルクな平均的情報が得られるラマン散乱分光法<sup>18</sup>、熱重量測定法<sup>19</sup>などに限られたものであった。

水素のような小さな分子がSWCNTsの表面に物理吸着された場合、この物理吸着エネルギーはカーボン構造に敏感に左右されるものと想定される。経験的ポテンシャルを用いた密度汎関数法および分子動力学における最近の理論計算によると、SWCNTsの内壁および外壁へのH<sub>2</sub>の物理吸着エネルギーは平坦なグラフェンへの物理吸着エネルギーよりもそれぞれ大きくかつ小さくなっていることが明らかとなっている<sup>20-26</sup>。幾つかのSWCNTsに対するガス吸着実験は、ナノサイズの凹凸構造が生み出す物理吸着エネルギーの増大を示唆しているが

<sup>27-31</sup>、SWCNTs 上の物理吸着エネルギーおよび部位は未だ明らかにはなっていない。一方で、ファンデルワールス力が非局所的相互作用および遠距離相互作用を含んでいることを考慮すると、この水素物理吸着を正確に説明することは現在の理論にとって大きな課題である。しかし、水素物理吸着を正確に測定できるならば、バンドル構造の SWCNTs に対する水素吸着サイト、および吸着している炭素ネットワークの微細な構造を調べることができる。本章では、この物理吸着エネルギーを正確に調べるために、極低温熱脱離測定 (cryogenic thermal desorption spectroscopy: cryo-TDS) 装置を開発し、構造的に制御されたバンドル構造を持つ SWCNTs 上に物理吸着された水素分子を用いて物理吸着エネルギーや吸着サイトを評価した。スペクトルの 20～27 K に 3 つの顕著な特徴があることを見出し、各ピークからの H<sub>2</sub> の物理吸着エネルギーを決定し、この実験データに基づき、SWCNTs への水素の吸着部位を検討する。また、この cryo-TDS 法を種々の SWCNTs に適用することによって SWCNTs の完全性を同定することが可能であるか検討を行った。

## 3-2 実験

### 3-2-1 試料

サンプル A は 1473 K でアニールして、欠陥がなく完全な結晶の SWCNTs であり、サンプル B、C は、サンプル A を大気中の管状炉で、それぞれ 723 K、773 K で熱処理を行い、SWCNTs 表面に欠陥を導入したものであり、サンプル C はサンプル B よりも高温で加熱しているため、より多くの欠陥を有していると推測される。

### 3-2-2 極低温熱脱離測定法

得られた SWCNTs を HRTEM、ラマン散乱分光分析、BET 測定用に試料を調整した。また図 3-1 に示すように研磨した銅プレート (10×10 mm) 上に、100 mL のエタノール中に SWCNTs を 10 mg 入れ、30 分間超音波分散した分散溶液をスプレーし、約 200 µg の SWCNTs を堆積させたものを cryo-TDS 用サンプルとして使用した。極低温に使用するプレートは、極低温まで冷却できるように熱伝導率の良いもの、また炭素物質の水素脱離温度に重ならないような水素脱離



温度を持つ銅を選択した。 cryogenic thermal desorption spectroscopy (cryo-TDS) の概念図を図 3-2 に示す。

cryo-TDSは  $H_2/D_2$  の吸・脱着と温度の関係を測定して、吸着が化学的なものか、物理的なものかと放出温度から脱着エネルギーを求めるものである。装置構成はサンプルの温度測定用熱電対を備えたサンプルホルダーには BN ヒータと構成済み

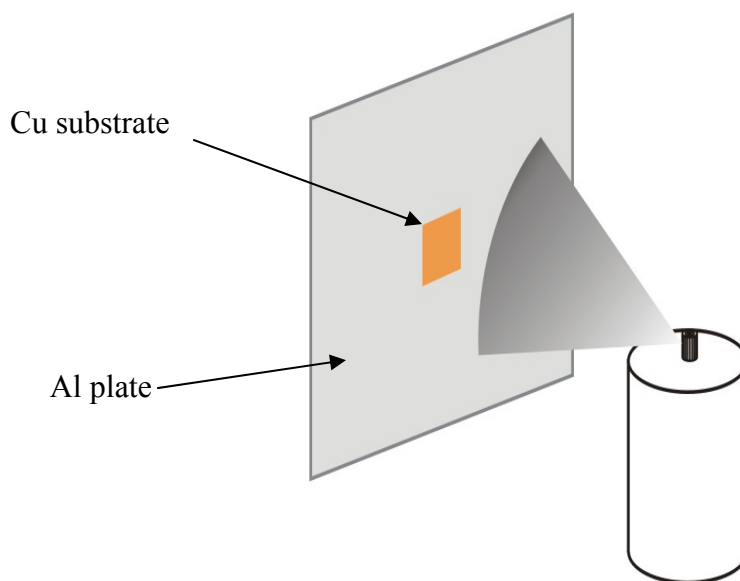


図 3-1 cryo-TDS の サンプル の 調製 方法

Si ダイオードを試料に取り付けた状態でセットされ、試料温度を10～ 500 K に正確に制御されるようになっている。 $H_2O$  および CO などの残留ガスが吸着しないようにチェンバー内は  $2 \times 10^{-8}$  Pa の超高真空中に保たれる。サンプルは4重極質量分析機 ( quadruple mass spectrometer: QMS ) とガスドーズの両側を向くようになっており、12 K に冷却された  $H_2$  、  $D_2$  がサンプルに吹きかけられる。十分にサンプルに  $H_2$  (  $D_2$  ) を吸収させた後、質量分析機側にサンプルをむけて、0.2 K/s の昇温速度で昇温しながら約0.5 mm の距離に試料方向を向いている直径 6 mm の開口部を通して  $H_2$  の放出速度を観察するとイオン電流として温度に対応したピークを持つ  $H_2$  の放出量が測定される。もし水素と重水素を同時に吸収させて、DH としてガスが脱離されれば、原子として吸着していたことになり、化学吸着が起こっていたことになる。一方、  $H_2$  、  $D_2$  のみが観測されれば物理吸着のみが起こっていることになる。

### 3-2-3 評価装置

試料の評価は、走査型電子顕微鏡 ( SEM )、高分解能透過型電子顕微鏡 ( HRTEM )、ラマン散乱分光法 ( Raman scattering spectroscopy )、熱重量分析 ( TGA )、誘導結合プラズマ発光分析 ( ICP-OES )、  $N_2$  による比表面積測

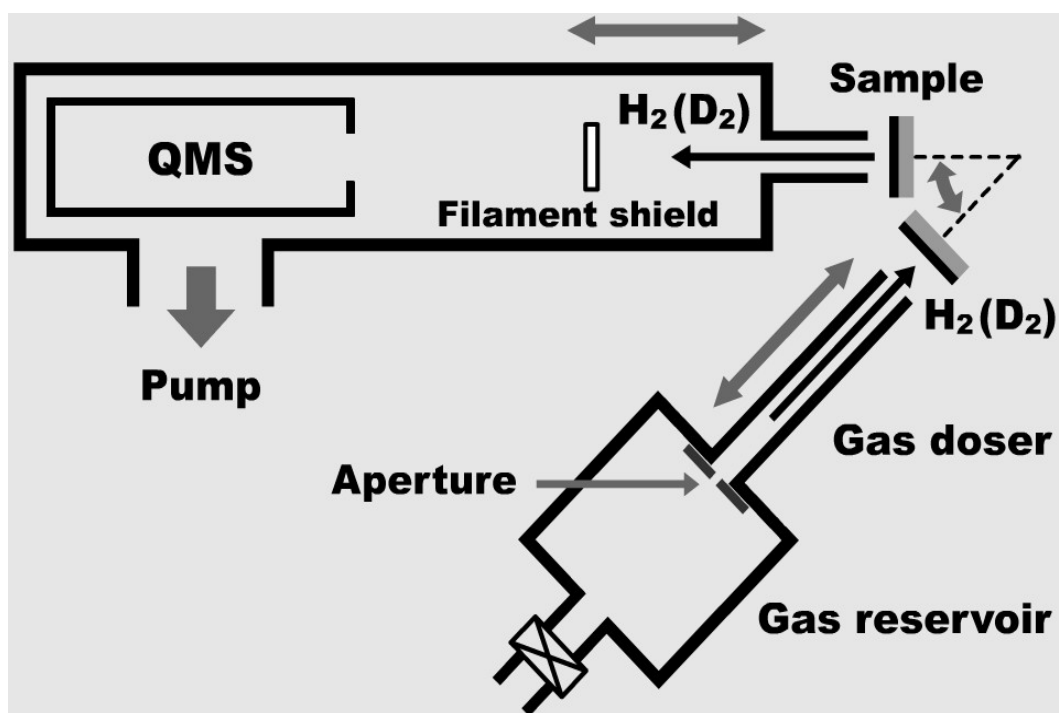


図 3-2 cryo-TDS 装置の概略図

定（BET）により評価した。以下に分析装置の概要を述べる。

### 走査型電子顕微鏡観察（ Scanning Electron Microscope : SEM ）

SEM観察は、Field Emission型電子銃を有するHitachi S-4100を用い、加速電圧 5kV、Emission 電流 10  $\mu$ A で観察した。SEM観察に用いた試料は、瑪瑙乳鉢で粉砕した黒色物質を導電性カーボンテープの貼り付けたSEM用の試料ホルダーに固定した。

### 透過型電子顕微鏡観察（ Transmission Electron Microscope : TEM ）

TEM 観察は、Field Emission型電子銃を有するHitachi HF-2000を用い、加速電圧 200kV で観察した。TEM 観察試料は、陰極堆積物の黒色物質をメタノールで超音波分散させ、その懸濁液をコロジオン膜の分散した Cu 製のマイクログリッド上にドロップし、常温、常圧で乾燥させて固定した。

### ラマン散乱分光測定（ Raman scattering spectroscopy ）

ラマン分光測定は、Modu-Laser Flexible Laser solutions 社製、Stellar-Pro-L（空冷 Ar イオンレーザー）を用いて、トリモノクロメーターを装備した

Dilor Jobin-Yvon-Spex の T64000TA で測定した。励起波長 488.0 nm を試料に照射し、後方散乱されたラマン散乱光を集光カメラレンズによって、平行光線に変え、分光器によって分光したものを、液体窒素冷却 CCD マルチチャンネル検出器で検出した。試料がレーザーによってダメージを受けないように、試料に照射するレーザービーム径は約 100  $\mu\text{m}$  とし、レーザーパワー 30 mW、測定時間 120 秒、積算回数 2 回とした。ラマン分光測定に用いた試料は、真鍮製試料ホルダーに貼り付けた両面テープに、十分厚い乾燥サンプルを固定して測定した。

### 熱重量分析 ( Thermogravimetry : TG )

熱重量分析は、Rigaku 社製 TG 8120 で測定した。乾燥サンプルを Pt パンに入れ、標準試料を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で、温度範囲は室温から 1273 K、昇温速度は 5.0 K/min、雰囲気は乾燥空気で行った。

### 誘導結合プラズマ発光分析 ( Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry : ICP-OES )

誘導結合プラズマ発光分析は、Thermo elemental Co. Ltd., USA 社のもので測定を行った。測定サンプルは、炭素分を取り除いた金属触媒を、5ml の 1M  $\text{HNO}_3$  に溶かした溶液を分析した。

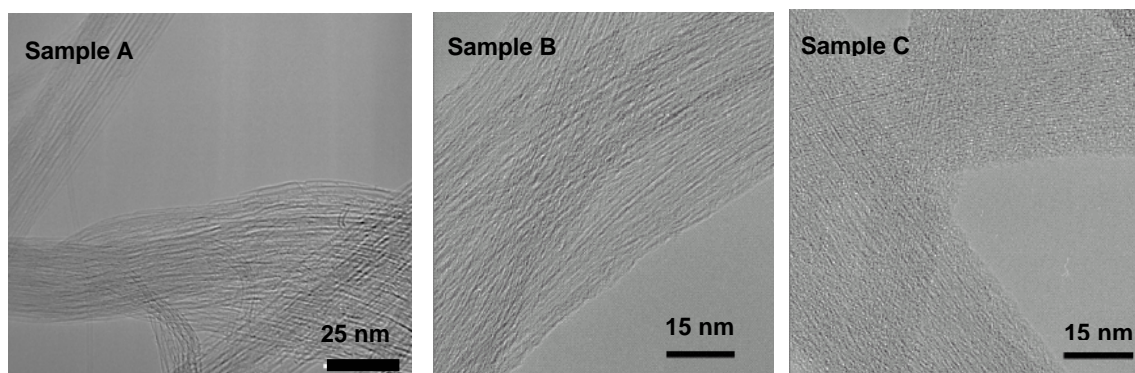
## 3-3 結果と考察

### 3-3-1 HRTEM、ラマン散乱分光法、BET、ICP-OES による試料の評価

HRTEM およびラマン散乱分光法による SWCNTs の直径の測定結果、BET による比表面積の測定結果、ICP-OES による純度の測定結果を表 3-1 に示す。

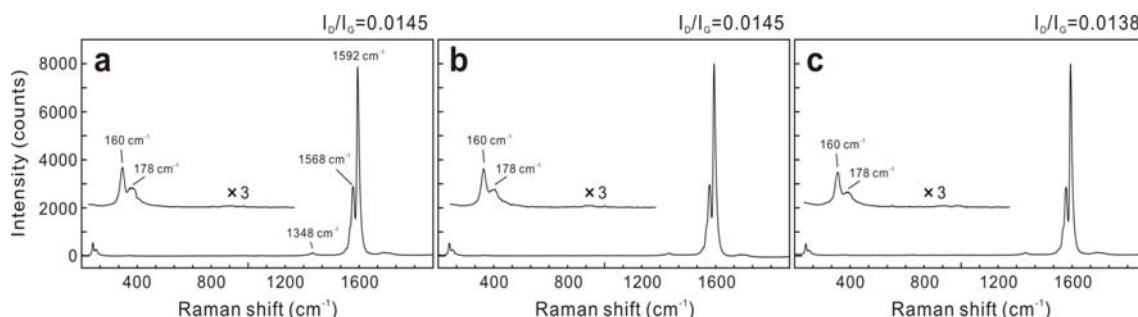
表 3-1 HRTEM およびラマン散乱分光法による SWCNTs の直径の測定結果、BET による比表面積の測定結果、ICP-OES による純度の測定結果

Samples	D (nm)	SA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	purity (wt %)
A. anneal 1473 K (3h)	1.51	444	> 98
B. 723 K in air (0.5h)	1.51	557	> 98
C. 773 K in air (0.5h)	1.51	646	> 98



**図 3-3 サンプルの HRTEM 写真** サンプル A：高真空中、1473 K で熱処理した SWCNTs (左) サンプル B：大気中、723 K で酸化処理した SWCNTs (真中) サンプル C：大気中、773 K で酸化処理した SWCNTs (右)

SWCNTs の直径はサンプル A、B、C ともに 1.51 nm、純度は 98 wt% 以上と変化はなかったが、比表面積は大気中での加熱温度を加えることによって大きくなっている。これは加熱によって欠陥が導入されて表面が粗くなったためと



**図 3-4 サンプルのラマン散乱スペクトル** サンプル A：高真空中、1473 K で熱処理した SWCNTs (a) サンプル B：大気中、723 K で酸化処理した SWCNTs (b) サンプル C：大気中、773 K で酸化処理した SWCNTs (c)

も考えられるが、束になった SWCNTs がほどけたりして束としての形状が変化したものと区別がつかない。直径 1.3 nm の 1 本の SWCNT の比表面積は約 1500 m<sup>2</sup>/g と言われており、バンドルの直径により比表面積は変化する。図 3-3 に HRTEM による観察結果を示す。HRTEM 観察においては感覚的なものではあるが、精製のままのサンプル A は滑らかな形状をしており、チューブ壁は直線として明確に識別され、この SWCNTs は良く整列した円筒状グラフェン構造を有することが示唆される。B、C は A と比較して荒れた表面をしていて、欠陥が導入されたように見える。いずれにせよ TEM では一部の観察しかできない。図 3-4 に Raman 散乱スペクトルを示す。D バンドは 6 員環でなくなった結合の振動モードを示しており、G バンドは 6 員環の振動モードを表している。D/G

の強度比が小さければ欠陥が少なくなっていることを示している。サンプル A、B は 0.0145 と同じ値でサンプル C のみが 0.138 と値が小さく欠陥があることを示しているが、サンプル B は大気中で加熱されており、欠陥が導入されるはずである。したがって、Raman 散乱分光法では、HRTEM で観察される SWCNTs の表面の乱れは反映されず、SWCNT の完全性は測定することができないことがわかる。サンプル A の熱重量分析である TG 曲線からは、質量減少は 783 K から始まっており、723 K では重量減少は認められない。したがって、TG 曲線の燃焼酸化初期温度では、SWCNTs の欠陥有無を議論することが不可能である。

上記のことから、局所的ではあるが、HRTEM 観察により、ランダムに観察視野での SWCNTs の格子像の鮮明さや表面の綺麗さを評価することが SWCNTs の結晶性を評価するのに最も適していることが分かった。

### 3-3-2 cryo-TDS による測定結果

本実験においては  $H_2$  と  $D_2$  を同時に吸着させたのち、離脱させて QMS で測定した。もし DH が観測されれば、化学吸着が起こっていると考えられ、 $H_2$  と  $D_2$  のみが観測されれば、ファンデルワールス力による物理吸着のみが起こっていることが判断できる。結果として  $H_2$ 、 $D_2$  のみが検出され、DH は検出されなかったため、SWCNTs への水素の吸着はファンデルワールス力による物理的な吸着のみであると考えられる。

図 3-5 に HRTEM とともに TDS スペクトルの測定結果を示す。サンプル A は  $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  の低水素供給量において 20 K ( $\alpha$  ピーク) 付近にのみ鋭いピークが出現し、ピーク幅は 1K であった。水素供給量を増大させていくに従って、このピークは強度が増大し、ピーク温度は変化しないまま  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$  の供給量で飽和する。飽和時の TDS ピークの積分強度から、試料に吸着された  $H_2$  の数は  $\sim 10^{17}/\text{cm}^2$  であると推定される。

723 K で大気酸化させたサンプル B は、サンプル A とは対照的に劇的に TDS スペクトルが変化した。20 K の急峻なピークは低温側にわずかに広がり、それと共に 27 K ( $\beta$  ピーク) にもピークが出現する。水素供給量を増大させると、2 つのピークはほぼ同時に上昇し、 $\sim 3 \times 10^{18}/\text{cm}^2$  にて飽和する。さらに高温の

773 K で大気酸化させたサンプル C では、20 K (  $\alpha$  ピーク )、27 K (  $\beta$  ピーク ) のピークとともに幅広いピークが  $\sim 24$  K (  $\gamma$  ピーク ) にも現れ、20K、27K のピーク間のギャップを埋めている。飽和時の  $\beta$ 、 $\gamma$  ピークの積分強度から、 $\sim 10^{18}/\text{cm}^2$  の  $\text{H}_2$  が試料に吸着されたことがわかる。上記の 20K、27K、 $\sim 24$ K のピークをそれぞれ  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  と示したが、それぞれのピークのブロード化は大気酸化処理によって生じたものであることは注目される。

次に  $\text{H}_2$  の吸着が物理的なファンデルワールス力によるものとして、吸着の位置による吸着エネルギーについて考察を試みる。SWCNTs への  $\text{H}_2$  の吸着エネルギーは Redhead の式 (式 1) を用いて<sup>32</sup>、この離脱温度から近似的に推定することができ、離脱が一次反応として発生するものと仮定される。水素分子は解離状態でなく物理吸着状態で存在するので、この仮定は合理的である。Redhead の式に続いて、Cu 表面に物理吸着した水素分子について実験的に測定した振動周波数から<sup>33</sup>、推定されるよ

$$\frac{E_a}{k_B T_p^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_p}\right)$$

$E_a$ : desorption energy of  $\text{H}_2$   
 $\beta$ : ramp rate (K/s)  
 $T_p$ : temperature of peak (K)  
 $\nu_1$ : frequency factor  
 $k_B$ : gas constant

式 3-1 Redhead の式

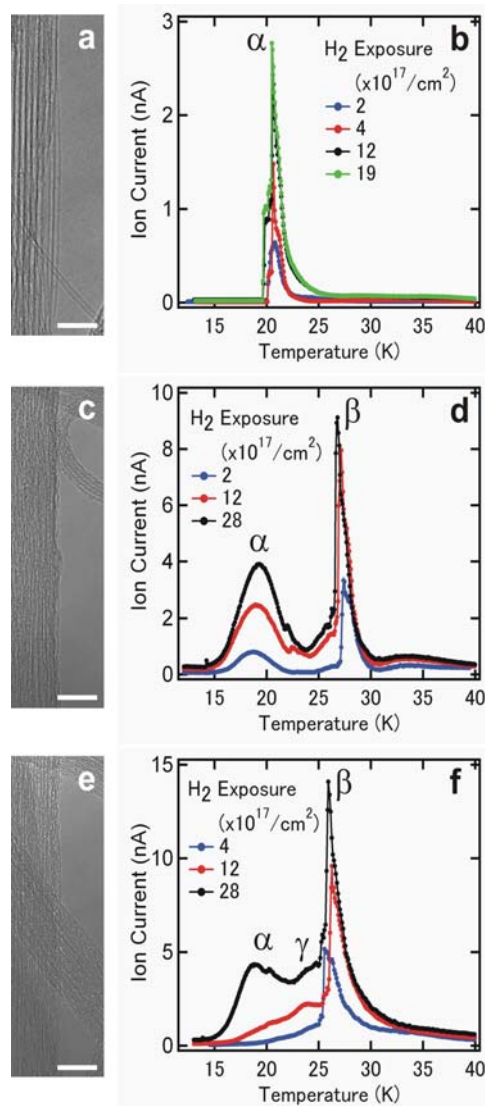


図 3-5 各サンプルの HRTEM 写真と TDS スペクトル ( a, b ) サンプル A、( c, d ) サンプル B、( e, f ) サンプル C

うに前指数因子が  $2.2 \times 10^{12}$  であると仮定することによって、3つのピークの解離エネルギーはそれぞれ 50 meV、65 meV、 $\sim 55$  meV と見積もられた。この値は物理吸着エネルギーには妥当であると考えられ、グラファイト表面に関し報告されてい

る～ 40 meV の実験値<sup>34,35</sup> よび SWCNTs に関する 50～ 100meV の理論的予測値に十分匹敵する物である。

HRTM 像から裏付けられるように、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の 3 つのピークは SWCNTs バンドルから主に構成されているから、3 つの離脱ピークは SWCNTs に物理吸着された  $H_2$  から生じていることが示唆される。図 3-6 は物理的に  $H_2$  が SWCNTs バンドルに吸着するサイトを示している。チューブの内部（インサイド）、チューブに囲まれた外側（グループサイト）、チューブ間の外側（インターステイシャル）、チューブの外側

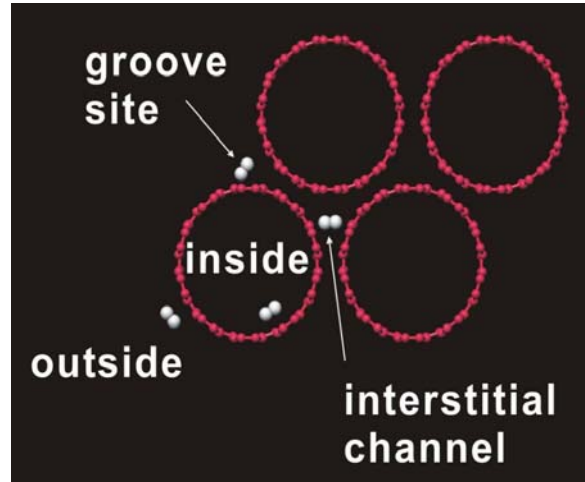


図 3-6 物理的に  $H_2$  が SWCNTs バンドルに吸着するサイトの模式図

（アウトサイド）の 4 カ所である。アウトサイドの吸着に関して考えると、物理的なファンデルワールス力のみであるとすれば、図 3-7 のようにグラファイトとのインターアクションが強い方が吸着エネルギーは大きくなる。ファンデルワールス力の基本第 1 式からの計算値の正確性と信頼性を考えると凹凸、平面上のグラフェン表面の実験値と計算された値とは関係しているはずである。またファンデルワールス力の基本第 1 式からの計算値の正確性と信頼性を考えると凹凸、平面上のグラフェン表面の実験値と計算された値とは関係しているはずである。

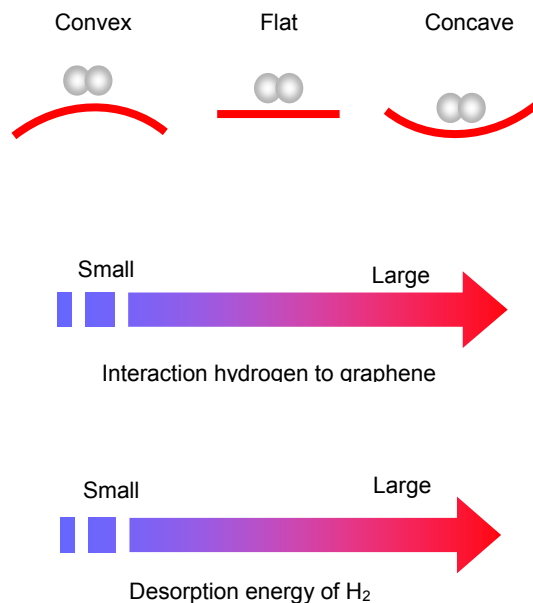


図 3-7 曲率を持つグラフィンと水素分子の相互作用の強さを示す模式図

$H_2$  に関するグラファイトの TDS スペクトルから、16 K に離脱ピークがあることが明らかとなり、グラファイトへの水素物理吸着エ



エネルギーは 38 meV であり、文献の値と一致する。この平面のグラファイトへの水素離脱エネルギー値から考えて、図 3-6 に示される位置のグループサイト、インタースティシャル、インサイドに対する水素物理吸着エネルギーは、各々 50、65、55 mV が妥当であると考えた。論理的推測値から報告されているが、アウトサイドへの水素吸着エネルギーは 16 K 未満であると考えられ、これは今回の測定温度レンジ外になる。

以上の結果から SWCNTs 中の水素の吸着位置による離脱エネルギーは観察されたピーク温度に対応できると結論した。高結晶のサンプル A のバンドルは、チューブ壁にはほとんど欠陥がなく、末端が閉じられた状態で完全なものであると考えられる。この SWCNTs では水素分子はインサイドにもインタースティシャルにも存在することは不可能に近い。理論的計算によれば、グループサイトにおける  $H_2$  の物理吸着エネルギーはグラフェンへの物理吸着エネルギーよりも大きい。したがって、精製のままのサンプル A については観察された急峻な  $\alpha$  ピークは SWCNTs のグループサイトに吸着された  $H_2$  に起因するものと考ええる。

他方、大気酸化させたサンプル B、C について観測された  $\beta$  ピークおよび  $\gamma$  ピークは、SWCNTs バンドルの内部に原因があると考えられる。 $\alpha$  ピークの急峻な離脱形状はバンドル構造に起因する分子間引力を反映している。一方、 $\beta$  ピークも急峻である。大気酸化のため、酸素分子が末端もしくは表面の炭素と反応し、欠陥が生じ、さらに酸素が侵入して、バンドル内のインタースティシャルサイトが吸着サイトになりうる。インタースティシャルの位置はグループサイトと構造的に似ているために急峻となっているが、多数の SWCNTs に囲まれているためグループサイトの水素よりも大きな分子間力が作用すると考えられる。したがって  $\alpha$  ピークよりも温度の高い急峻な  $\beta$  ピークはインタースティシャルに起因するものと考えられる。このことはインタースティシャルの物理吸着エネルギーが他に可能性のある  $H_2$  の物理吸着エネルギーよりも高いという理論計算とも矛盾しない。 $\gamma$  ピークは SWCNTs 残る部位であるインサイドの  $H_2$  によるものと推測されるが、現段階では直径の大きい吸着ガスなどを用いて、さらなる詳細な実験が必要である。

$\alpha$  ピークおよび  $\beta$  ピークは非対称的で低温側では鋭く上昇し高温側では尾状



になっている。このことは一次離脱から予想されるスペクトルとは相反するように見える。鋭く上昇する原因として考えられるのは、直接的および間接的な分子間相互作用が考えられる。 $\alpha$  ピークに相当する  $H_2$  は SWCNTs バンドルのグループサイトに吸着され、これがバンドル構造を変形させると考えられる。この変形が隣り合う分子を安定させて分子間引力を効果的なものにするため TDS のスペクトル形状が変形するものと思われる。本実験に用いた試料は厚さが  $\sim 0.1 \mu m$  のフィルムであることから、他方では  $H_2$  がそのフィルムの中で拡散したことに起因して離脱シグナルが遅延して、離樽スペクトルに尾状の形状が形成されたものと考察される。

大気中での酸化処理により SWCNTs 壁に欠陥を導入すれば、グループサイトは不均一になるはずである。これは酸化処理のために  $\alpha$  ピークが広がる理由になるとと思われる。SWCNTs 構造をラマン散乱分光法で同定したときの D バンドと G バンドとの強度比は精製のままのサンプル A と 723 K で酸化処理したサンプル B で実質的に同じである。さらに 723 K の酸化処理では TG-TDA は質量低減の痕跡をまったく示さない。それにもかかわらず、本実験での cryo-TDS の結果は、ある程度の欠陥が酸化処理によって導入されたことを明らかに示している。

### 3-3-3 cryo-TDS を利用した結晶性評価の例

上記から、cryo-TDS は SWCNTs のカーボンネットワークの結晶性に非常に敏感であることが分かった。図 3-8 は、高真空の代わりに、酸素 1.0 % の Ar 中で 1273 K、30 分間熱処理した SWCNTs (図 3-8a) と、そのサンプルを 873 K、30 分間大気酸化したものである (図 3-8b)。

Ar 中でのアニールサンプルの TDS スペクトルでは、 $\alpha$  ピークおよび  $\beta$  ピークが検出される。 $\alpha$  ピークの半値幅が大きいことから、グループサイトの表面に欠陥、

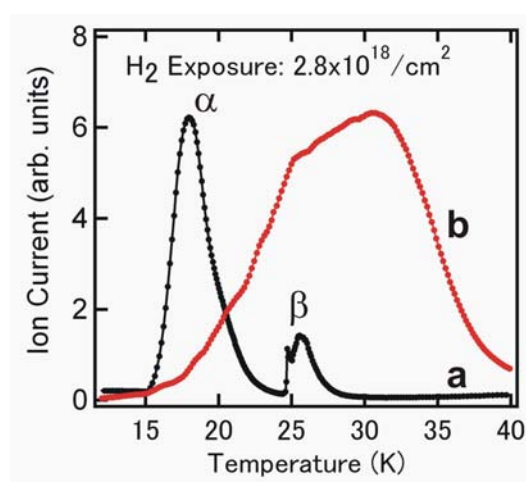


図 3-8 (a) 酸素 1.0 % の Ar 中で 1273 K、30 分間熱処理した SWCNTs と、(b) そのサンプルを 873 K、30 分間大気酸化したサンプルの TDS スペクトル

もしくはナノバブル（高次フラーレンのような籠状炭素クラスター）が存在することが推測される。一方、873 K、30分間大気酸化したサンプルは鋭いピークは示さないが、20～40 Kの範囲で大きなピークとなった。これはSWCNTsの結晶性がボロボロな状態であり、SWCNT自体が欠陥などにより、低結晶であることが推測される。事実、これらのサンプルのHRTEM観察から撮った格子像は、cryo-TDSスペクトルから解釈できるSWCNTsの結晶状態と一致している。

### 3-4 結論

この物理吸着エネルギーを正確に調べるために、極低温熱脱離測定(cryogenic thermal desorption spectroscopy: cryo-TDS)装置を開発し、構造的に制御されたバンドル状のSWCNTs上に物理吸着された水素分子にこの装置を適用した。スペクトルの20～27Kに3つの顕著な特徴があることを見出し、各ピークからのH<sub>2</sub>の物理吸着エネルギーを決定し、この実験データとHRTEM観察に基づき、SWCNTsへの水素の吸着部位を検討した。バンドル状のSWCNTsの吸着サイトとそれに対するピーク温度は、

- (1) アウトサイドはグラフェンより低く観察されないので16K以下
- (2) αピークはグループサイトで離脱温度は20K
- (3) βピークはインタースティシャルで離脱温度は27K
- (4) γピークはインサイドで離脱温度は～24K

に対応していると考えて矛盾が起こらない。

このことから、ピークαのみを持つサンプルAのみが欠陥のない完全なSWCNTsであり、cryo-TDSによって完全なSWCNTsを評価することができることを見出した。

## 参考文献

1. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Electronic-structure of graphene tubules based on  $C_{60}$ . *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1804-1811.
2. N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors-graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579-1581.
3. K. Tanaka, K. Okahara, M. Okada, T. Yamabe, Electronic-properties of bucky-tube model. *Phys. Chem. Lett.* **1992**, *191*, 469-472.
4. P. Zhang, P. E. Lammert, V. H. Crespi, Plastic deformations of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5346-5349.
5. H. Mori, Y. Hirai, S. Ogata, S. Akita, Y. Nakayama, Chirality dependence of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes under axial tensile strain. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, L1307-L1309.
6. M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization. *Science* **2003**, *301*, 1519-1522.
7. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science* **2000**, *287*, 622-625.
8. M. Terrones, P. M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D. L. Carroll, J. -C. Charlier, R. Czerw, B. Foley, N. Grobert, R. Kamalakaran, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, T. Seeger, H. Terrones, N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties. *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 355-361.
9. M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J. -C. Charlier, P. M. Ajayan, Coalescence of single-walled carbon nanotubes. *Science* **2000**, *288*, 1226-1229.
10. B. Wei, R. Spolenak, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, E. Arzt, Electrical transport in pure and boron-doped carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3149-3151.
11. K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R. C. Haddon, Covalent bond formation to a carbon nanotube metal. *Science* **2003**, *301*, 1501.
12. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Carbon nanotubes-the route toward applications. *Science* **2002**, *297*, 787-792 (2002).
13. U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P. C. Eklund, Raman and IR spectroscopy

- of chemically processed single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15437-15445.
14. A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature* **2004**, *430*, 870-873.
  15. K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita, S. Iijima, Imaging active topological defects in carbon nanotubes. *Nature Nanotech.* **2007**, *2*, 358-360.
  16. Y. Fan, B. R. Goldsmith, P. G. Collins, Identifying and counting point defects in carbon nanotubes. *Nature Mater.* **2005**, *4*, 906-911.
  17. X. Li, J. Niu, J. Zhang, H. Li, Z. Liu, Labeling the defects of single-walled carbon nanotubes using titanium dioxide nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2453-2458.
  18. Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 557-563.
  19. J. -M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, G. -S. Park, High-yield purification process of singlewalled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5677-5681.
  20. Y. Okamoto, Y. Miyamoto, Ab initio investigation of physisorption of molecular hydrogen on planar and curved graphenes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3470-3474.
  21. J. S. Arellano, L. M. Molina, A. Rubio, M. J. López, J. A. Alonso, Interaction of molecular and atomic hydrogen with (5,5) and (6,6) single-wall carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2281-2288.
  22. Y. Akai, S. Saito, First principles study of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> physisorption on carbon nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 640-644.
  23. A. Ferre-Vilaplana, Ab initio computational investigation of physisorption of molecular hydrogen on achiral single-walled carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214724.
  24. K. A. Williams, P. C. Eklund, Monte Carlo simulations of H<sub>2</sub> physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 352-358.
  25. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu, Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 195-200.
  26. Y. Xia, J. Z. Zhu, M. Zhao, F. Li, B. Huang, Y. Ji, X. Liu, Z. Tan, C. Song, Y. Yin, Enhancement of hydrogen physisorption on single-walled carbon nanotubes resulting from

defects created by carbon bombardment. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 075412.

27. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **1997**, *386*, 377-379.
28. C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science* **1999**, *286*, 1127-1129.
29. A. C. Dillon, M. J. Heben, Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 133-142.
30. T. Wilson, A. Tyburski, M. R. DePies, O. E. Vilches, D. Becquet, M. Bienfait, Adsorption of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> on carbon nanotube bundles. *J. Low Temp. Phys.* **2002**, *126*, 403-408.
31. P. A. Georgiev, D. K. Ross, A. De Monte, U. Montaretto-Marullo, R. A. H. Edwards, A. J. Ramirez-Cuesta, D. Colognesi, Hydrogen site occupancies in single-walled carbon nanotubes studied by inelastic neutron scattering. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, L73-L78.
32. P. A. Redhead, Thermal desorption of gases. *Vacuum* **1962**, *12*, 203-211.
33. K. Svensson, J. Bellman, A. Hellman, S. Andersson, Dipole active rotations of physisorbed H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 245402.
34. E. L. Pace, A. R. Siebert, Heat of adsorption of parahydrogen and orthodeuterium on graphon. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1398-1400.
35. G. Vidali, G. Ihm, H. -Y. Kim, M. W. Cole, Potentials of physical adsorption. *Surf. Sci. Repts.* **1991**, *12*, 135-181.

## 第4章 高結晶単層カーボンナノチューブの電気物性

### 4-1 銀ナノ粒子/SWCNT複合膜

#### 4-1-1 緒論

SWCNTsは、電子の平均自由行程の長い、大きな移動度を示すバリスティック電導性を示す。この特性は1本のSWCNTにおいて発現するが、チューブ間における接触では、繊維状であるチューブのランダムな無配向性やチューブ間の界面抵抗などにより、SWCNTフィルムでは、常にIRドロップが形成される。一方、導電性の優れた材料である。銀（Ag）は結晶粒界などにより、電子の移動度は小さいが、電子の数は多いため、比抵抗が小さく、導電性の優れた材料である。そこで、銀ナノ粒子（Ag NPs）をSWCNTフィルムに含浸させることで、SWCNTフィルムの空隙をAg NPsで埋め、優れた導電性を発揮させることを考えた（図4-1-1）。これまで、カーボンナノチューブにAgナノ粒子やAuナノ粒子を担持させた例は報告されている<sup>1,2</sup>。そこで、本節では、粒子間に導電性の優れたAg NPsを存在させて、ナノチューブ同士の導電性を高めることにより、SWCNTsの本来の導電性を発揮できるAg NPs/SWCNT複合膜

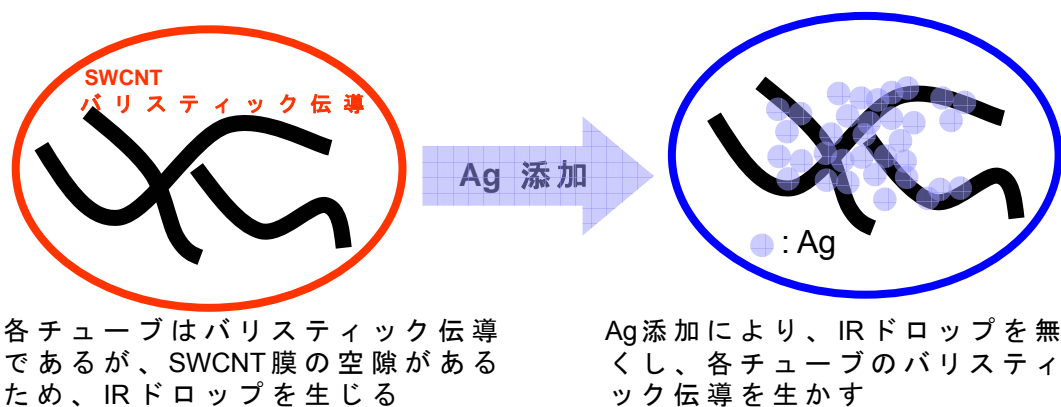


図4-1-1 SWCNTsの高機能を発現させるためのAg NPsとの複合化の概念

の作製を試み、その導電性を評価した。

## 4-1-2 実験

### 4-1-2-1 高結晶 SWCNTs の合成・精製

第 2 章で述べた方法で、高結晶 SWCNTs を調製した。

### 4-1-2-2 高結晶 SWCNT フィルムの作製

以下の方法で高結晶 SWCNT フィルムを作製した：

- (1) 10 mg の高結晶 SWCNTs を 100 mL のエタノールに投入し、60 分間超音波照射を行い、分散させる。
- (2) 照射後、ポアサイズ 0.1  $\mu\text{m}$  の PTFE メンブランフィルターにより、濾過を行った後、濾過物のフィルムを剥がす。
- (3) フィルムはテフロン板で挟み、1.6 kPa の圧力で加圧しながら、大気中、333 K、24 時間乾燥させる。このサンプルを「as-purified SWCNT film」とする。

### 4-1-2-3 「as-purified SWCNT film」への Ag ナノ粒子の担持

以下の手順で「as-purified SWCNT film」に Ag ナノ粒子を担持した：

- (1) Ag ナノ粒子（Ag NPs）は DOWA ホールディングス株式会社で作製されたものを使用した。この Ag NPs はアルコール法で作製されており、粒子表面はオレイルアミンで被覆され、テトラデカン溶液に分散している。この Ag NPs の濃度がそれぞれ 0.01、0.1、1.0 wt% になるように、テトラデカン溶液で調製した。
- (2) 「as-purified SWCNT film」をペトリディッシュに入れ、10 mL の Ag NP 溶液を注ぎ、5 分間静置させる。
- (3) 次に、サンプルを回収し、キムワイプで Ag NP 溶液を取り除き、テフロン板で挟み、1.6 kPa の圧力をかけながら、真空中、373 K、24 時間乾燥させる。
- (4) 次に、フィルムは窒素雰囲気、533 K、2 時間熱処理し、テトラデカンを取り除いた。この後に、オレイルアミンを取り除くために、窒素雰囲気、723 K、2 時間熱処理を行った。それぞれ 0.01、0.1、1.0 wt% の異なる Ag NP 溶液で調製を行い、得られたフィルムを「0.01 wt%

Ag-NP/SWCNT film 」、 「 0.1 wt% Ag-NP/SWCNT film 」、 「 1.0 wt% Ag-NP/SWCNT film 」 とした。

#### 4-1-2-4 評価装置

フィルムの質量とサイズは、分析用電子天秤（GR-202; A & D Co. Ltd., Japan）、マイクロスケール（M200; Mitutoyo Co., Japan）で測定した。サンプルの表面状態は、走査型電子顕微鏡（SEM; S-4100, Hitachi, Japan）、高分解能透過形電子顕微鏡（HRTEM; HF-2000, Hitachi, Japan）で評価した。フィルムの導電率は、4 端針法（Loresta GP; Daikin Co., Japan）で測定した。炭化物の有無は、ラマン散乱分光装置（Jobin-Yvon T64000; Horiba Co. Ltd., Japan）を用い、488 nm の Ar イオンレーザーで、レーザー出力 30 mW で行った。Ag NPs の分析には、熱重量分析（TG 8120; Rigaku Co. Ltd., Japan）、X 線回折（Multiflex; Rigaku Co. Ltd., Japan）を用いて評価した。

#### 4-1-3 結果と考察

as-purified SWCNT film は直径 16 mm、厚さ 145  $\mu\text{m}$  のサイズであり（図 4-1-2a 中 Inset 参照）、見掛け密度は 0.35  $\text{g}/\text{cm}^3$  であった。このフィルムは、平均長さ  $\sim 2.0 \mu\text{m}$ 、3  $\sim$  30 nm のバンドル状の SWCNTs から構成されており、ランダムに絡んでいる。ラマン散乱分光測定と HRTEM 観察から、1 本の SWCNT の直径は約 1.5 nm であった<sup>3</sup>。図 4-1-2b は典型的な as-purified SWCNTs の HRTEM 写真である。チューブの壁面が鮮明に観察されることから、SWCNTs が高結晶であることがわかる。

図 4-1-3a  $\sim$  c に 0.01、0.1、1.0 wt% の Ag NP 濃度で担持した Ag-NP/SWCNT

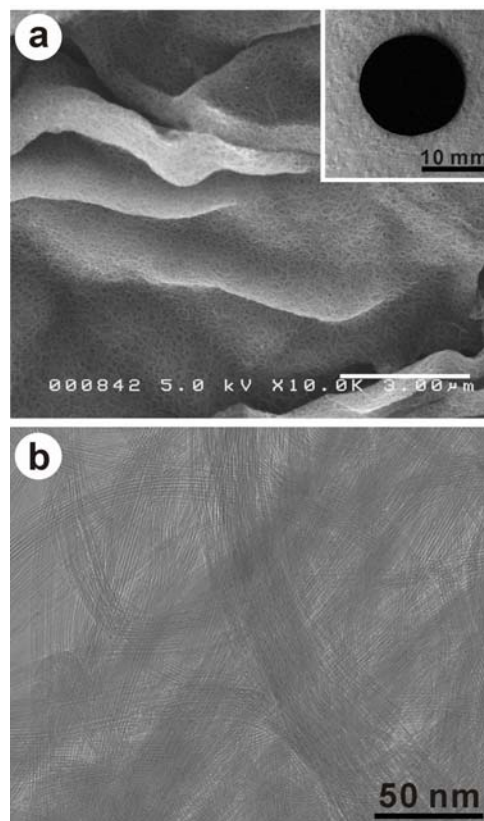


図 4-1-1 as-purified SWCNT film の SEM 写真 (a) と HRTEM 写真 (b) Inset 図はフィルムの写真



films のSEM写真を示す。Ag NPs は約直径 10 nm であり、ナノチューブの側面に均一に担持されていることがわかる（図 4-1-3a ）。

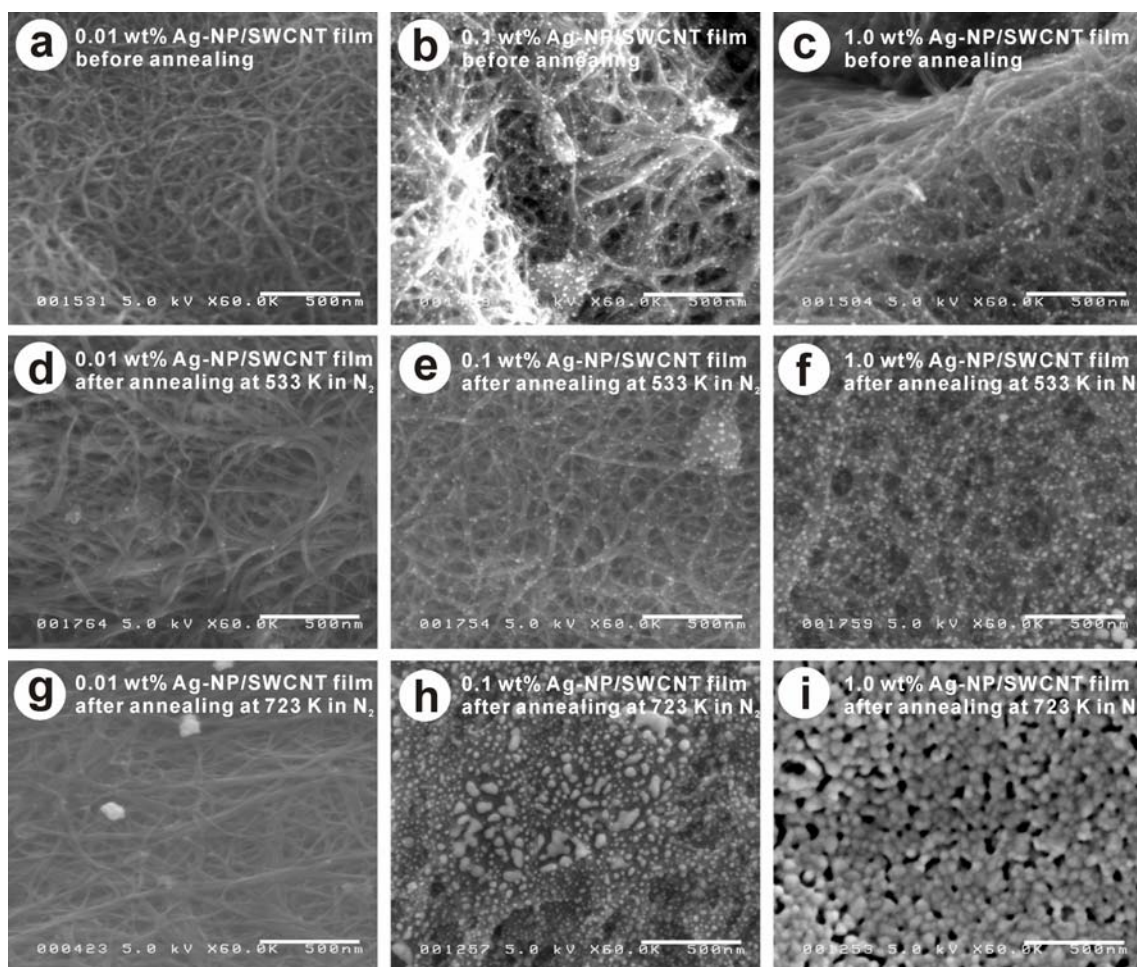


図 4-1-2 0.01、0.1、1.0 wt% の Ag NP 濃度で担持した Ag-NP/SWCNT films の SEM 写真 (a-c) 熱処理無し (d-e)  $N_2$  雰囲気中、533 K で熱処理 (g-i)  $N_2$  雰囲気中、723 K で熱処理

ナノチューブ上に担持している Ag NPs の単位長さ当たりの数 (particles/ $\mu m$ ) は、Ag 0.01 wt% : 3~10 particles/ $\mu m$ 、Ag 0.1 wt% : 20~30 particles/ $\mu m$ 、Ag 1.0 wt% : 40~60 particles/ $\mu m$  と、Ag NPs 濃度が濃くなるにつれて、担持量が増えていることがわかる。533 K で熱処理した段階では、チューブに担持された Ag NPs の大きな凝集体は観察されなかったが（図 4-1-2d ~ f）、1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films では、一部で Ag NPs の凝集が観察された。オレイルアミンは 533 K では分解せず安定であるため、Ag NPs の凝集を妨げていると考えられる。図 4-1-2g ~ i は 723 K で熱処理を行った Ag-NP/SWCNT films のSEM写

真である。0.01 wt% Ag-NP/SWCNT films では、幾つかの約100 nmサイズの Ag 粒子が確認されたが、ほとんど Ag NPs は確認されなかった（図 4-1-2g）。

0.1 wt% Ag-NP/SWCNT films では、Ag 粒子は30～50 nm の範囲のサイズが部分的に観察された（図 4-1-2h）。これに対して、1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films では、フィルム上面に焼結した Ag 粒子が覆っていた（図 4-1-2i）。ナノチューブ上の焼結した Ag 粒子は多結晶で球状の形であった（図 4-1-3b）。カーボンナノチューブは、 $200 \times 10^{-3}$  N/m 以下の硫黄、セレン、セシウムなどの低い表面張力を持つ物質に対して良く濡れ、チューブ内に浸入することが可能である<sup>4</sup>。Ag はナノチューブ表面を濡らすことができず、自発的に球状になる（図 4-1-3b）。加えて、アモルファスカーボンが SWCNTs の表面を覆っていることが TEM 観察から明らかになった。SWCNTs の格子像（002 ベーサル面）が不鮮明であり、オレイルアミンの炭化物が表面を覆ったものと考えられる。

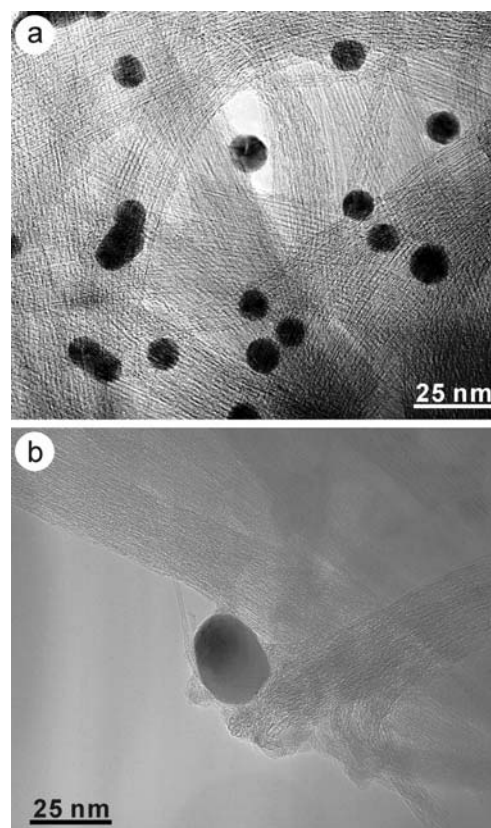


図 4-1-3 (a) 1.0 wt% の Ag NP 濃度で担持した Ag-NP/SWCNT films (熱処理無し) の TEM 写真  
(b) 1.0 wt% の Ag NP 濃度で担持した Ag-NP/SWCNT films (723 K 熱処理あり) の TEM 写真

図 4-1-4 は 1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films を、大気中、1173 K まで上昇させた TG 曲線である。as-purified SWCNT films 中に 0.45 wt% の金属触媒が残存していることを考慮すると、723 K で熱処理した 0.01、0.1、1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films 中の Ag の担持率はそれぞれ、0.1、10.0、13.9 wt% と見積もられた（表 4-1-1）。Ag NPs の濃度が高くなるほど、担持率が高くなっていることがわかる。

図 4-1-5 に 1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films（上）、0.1 wt% Ag-NP/SWCNT films（中）、0.01 wt% Ag-NP/SWCNT films（下）の XRD プロファイルを示す。0.01 wt% Ag-NP/SWCNT films の XRD には Ag のピークは観察されなかったので、

SEM写真からもわかるように Ag NPs はほとんど担持されていないことがわかる。0.1 wt% Ag-NP/SWCNT films のXRDプロファイルでは、 $2\theta = 38.1$  と  $44.3^\circ$  に 2 つピークが検

出され、それぞれ Ag の(111)、  
(200) 面と一致している。 $2\theta = 42.2^\circ$  はグラファイトの(100)面と一致し、フィルム内の不純物グラファイトのピークである。ピークの半値幅がブロードニングしているのは、Ag NPs の直径が小さいためである。1.0

wt% Ag-NP/SWCNT films では、  
ピークが鋭く、強度も大きい。これは Ag NPs の多くが凝集して、結晶粒径が成長したことが伺える。これらのXRDの結果は、SEM写真からの情報と一致していた。

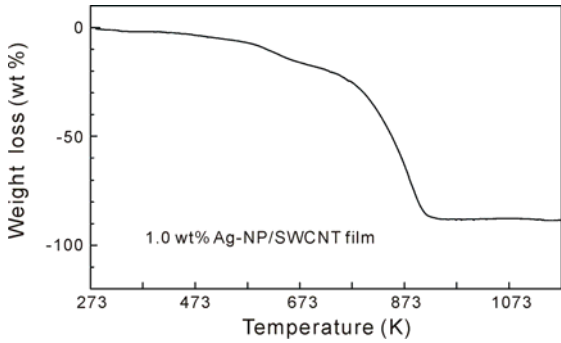


図 4-1-4 1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films を、大気中、1173 K まで上昇させたTG曲線

表 4-1-1 723 K で熱処理した 0.01 、 0.1 、 1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films 中の Ag の担持率

	Amount of decorated Ag (wt%)	Raman scattering intensity ratio ( $I_D/I_G$ )
0.01 wt% Ag-NP/SWCNT film*	< 1.0	0.0136 ( $\pm 2 \times 10^{-4}$ )
0.1 wt% Ag-NP/SWCNT film*	10.0	0.0141 ( $\pm 2 \times 10^{-4}$ )
1.0 wt% Ag-NP/SWCNT film*	13.9	0.0155 ( $\pm 5 \times 10^{-4}$ )

\* After annealing at 723 K under a nitrogen atmosphere

図 4-1-6a に 1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films のラマン散乱スペクトルを示す。第 2 章でも記述したが、 $1568$  と  $1591 \text{ cm}^{-1}$  のラマン散乱ピークは SWCNTs に由来する  $E_{2g}$  振動のピーク ( $G$ -band) である。一方、 $1350 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは欠陥のあるカーボンネットワークのラマン活性な振動 ( $D$ -band) である。この  $D$ -band の強度がナノチューブ内の欠陥サイトの数に比例することになる<sup>5</sup>。あるいは、ナノチューブに欠陥サイトが生じなくとも、欠陥構造を持つ炭素物質があると

*D*-band 強度は大きくなる。いずれにせよ、*D*-bandと*G*-bandの相対強度比 ( $I_D/I_G$ ) は、サンプル中に含まれる欠陥性炭素物質の割合を示す指標になる。723 K で熱処理した 0.01、0.1、1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films のラマン散乱強度比  $I_D/I_G$  は 0.0136、0.0141、0.0155 であった (表 4-1-1)。オレイルアミンが分解す

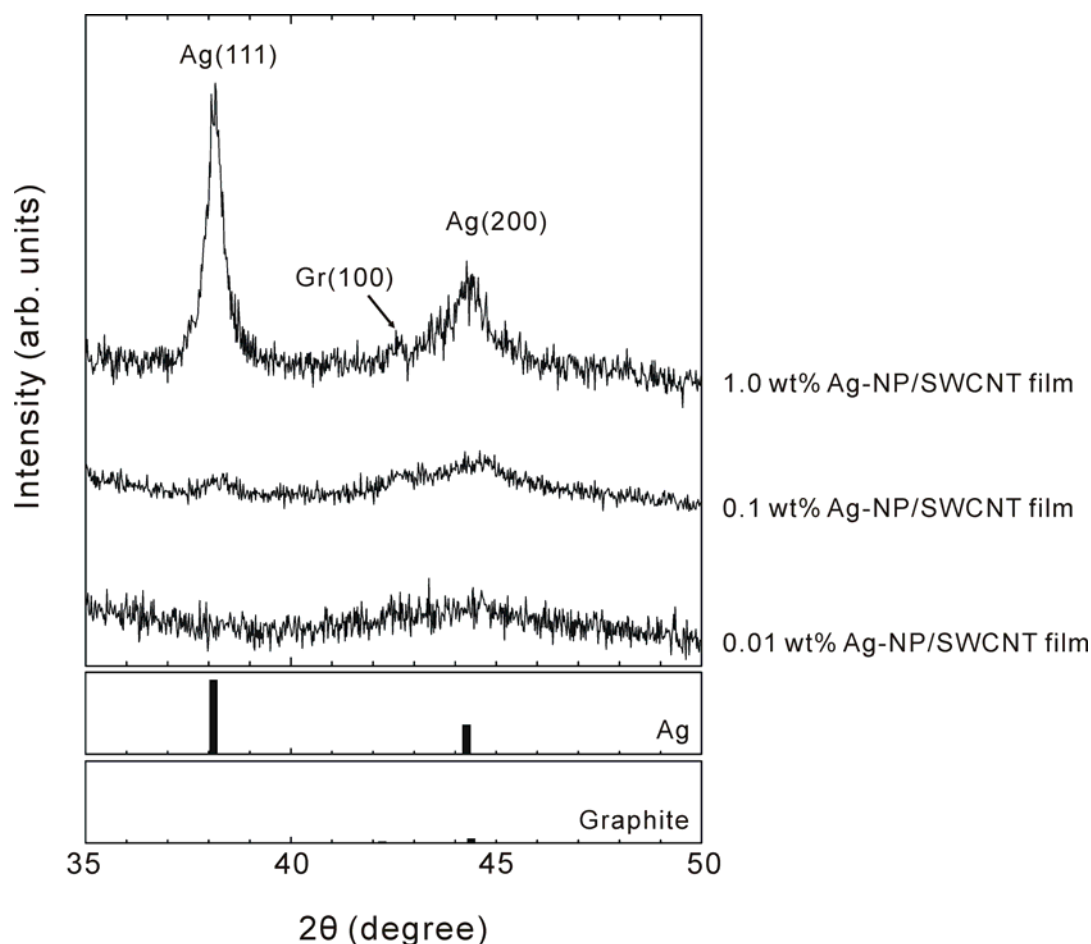


図 4-1-5 1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films (上)、0.1 wt% Ag-NP/SWCNT films (中)、0.01 wt% Ag-NP/SWCNT films (下) の XRD プロファイル

るか、炭化されるか調べるために、窒素雰囲気中、727 K で Ag NPs を熱処理した。Ag NPs は焼結し、銀色に広がっており、その外側に黒っぽいこげ茶色のものが堆積していた。こげ茶色部分のラマン散乱測定を図 4-1-7b に示す。*D*-bandと*G*-bandに非常にブロードなピークを検出し、炭素物質であることが明らかになった。この結果は、オレイルアミンは分解せず、炭化することがわかった。Ag NPs を高濃度で処理した Ag-NP/SWCNT films でのラマン散乱強度比

$I_D/I_G$  は高く、TEM 写真からの SWCNT 表面にアモルファスカーボンが付着していることが観察されていることから、Ag NPs のオレイルアミンの炭化物物がアモルファスカーボンの原因であることが示唆される。

表 4-1-2 はアニール前後の Ag-NP/SWCNT films の平均の電気導電率を示した。アニール前の Ag-NP/SWCNT films の電気導電率は低い。これはテトラデカンの分子がナノチューブのバンドルに吸着し、表面の綺麗なバンドル同士の接触を妨げていることが原因と考えられる。

533 K でアニールされた後は、テトラデカンは蒸発し、フィルムの電気導電率は増加する。しかし、Ag NPs の担持した効果はこの段階では現れていない。723 K でアニールされた後は、フィルムの電気導電率は平均  $5.06 \times 10^3 \text{ S/m}$  になる。この傾向は Ag 濃度が高くなるに従って、上昇する傾向がある。これは焼結した Ag 粒

子がナノチューブバンドルの間で接触しているからと考えられる。このように、ウェットプロセスでナノ粒子を合成する際に使用する界面活性剤と溶媒が SWCNT フィルムの電気特性に重要な要素になることがわかる。

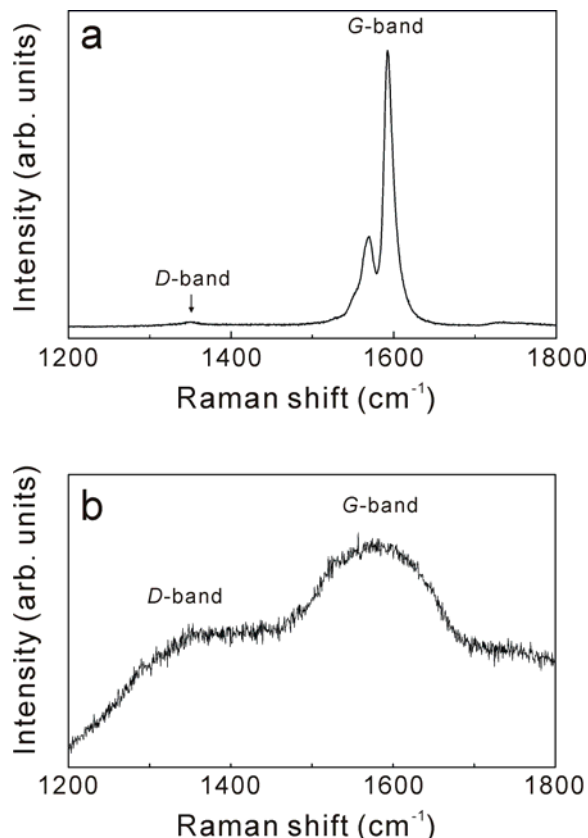


図 4-1-6 (a) 1.0 wt% Ag-NP/SWCNT films のラマン散乱スペクトル (b)  $\text{N}_2$  中、727 K で Ag NPs を熱処理した時のこげ茶色部分のラマン散乱スペクトル

表 4-1-2 アニール前後の Ag-NP/SWCNT films の平均の電気導電率

	Before annealing (S/m)	After annealing at 533 K (S/m)	After annealing at 723 K (S/m)
0.01 wt% Ag-NP/SWCNT film*	$2.55 \times 10^3$ ( $\pm 100$ )	$3.05 \times 10^3$ ( $\pm 40$ )	$3.78 \times 10^3$ ( $\pm 50$ )
0.1 wt% Ag-NP/SWCNT film*	$2.74 \times 10^3$ ( $\pm 50$ )	$3.05 \times 10^3$ ( $\pm 50$ )	$4.42 \times 10^3$ ( $\pm 50$ )
1.0 wt% Ag-NP/SWCNT film*	$3.01 \times 10^3$ ( $\pm 40$ )	$3.64 \times 10^3$ ( $\pm 50$ )	$5.06 \times 10^3$ ( $\pm 60$ )

\* After annealing at 723 K under a nitrogen atmosphere

#### 4-1-4 結論

本節では、SWCNTs の本来の導電性を発揮できる Ag-NP/SWCNT 複合膜の作製を試み、その導電性を評価した。

導電率は加熱温度が高いほど、Ag NPs の添加量が多いほど増加している。加熱温度による増加は有機物が除去されて抵抗成分が減少したためと考えられる。また、Ag NPs の添加量が増加するにしたがい、とくに 1.0 wt% の添加、723 K の加熱では SWCNTs の導電率を超えている。これは添加量が増加し、有機物による抵抗が減少するにしたがい電子の移動が SWCNTs から Ag 主体に移ってきたためと考えられる。

本研究から、Ag NPs の添加ではバリスティック電導性を SWCNTs のバルクでは発揮させることは難しいと考えられる。バルクでバリスティック電導性を発揮させるためには、電子の受け渡しがより容易となるように粒子表面の抵抗成分である有機物が除去され、SWCNTs 壁との抵抗が低く抑えられる必要がある。このためには硫黄、Se、Cs 等のように  $200 \times 10^{-3}$  N/m 未満の低い表面著力を有する良導体を使用する必要があると思われる。また、10 nm 程度の大きさの粒子では、バンドルの中に進入して SWCNTs 壁間の抵抗を減少させることができないので、液体電解質の中に SWCNTs をひたすような工夫が必要であると考えられる。

## 参考文献

1. A. Zamudio, A. L. Elías, J. A. Rodríguez-Manzo, F. López-Urías, G. Rodríguez-Gattorno, F. Lupo, M. Rühle, D. J. Smith, H. Terrones, D. Díaz, M. Terrones, Efficient anchoring of silver nanoparticles on N-doped carbon nanotubes. *Small* **2006**, *2*, 346-350.
2. K. Jiang, A. Eitan, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, R. W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 275-277.
3. S. Iwata, Y. Sato, K. Nakai, S. Ogura, T. Okano, M. Namura, A. Kasuya, K. Tohji, K. Fukutani, Novel method to evaluate the carbon network of single-walled carbon nanotubes by hydrogen physisorption. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14937-14941.
4. E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes. *Science* **1994**, *265*, 1850-1852.
5. R. J. Nemanich, S. A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 392-401.



## 4-2 SWCNT films の光電流

### 4-2-1 緒論

シリコン太陽電池に替わる高効率な新規太陽電池として有機薄膜太陽電池が行われている<sup>1</sup>。ドナー性、アクセプター性の2種類の有機低分子から構成されるヘテロ接合型素子<sup>2</sup>やバルクヘテロ構造型素子<sup>3</sup>の変換効率は飛躍的に向上している。一方、アクセプターに励起子拡散長の長い、かご状クラスターであるフラーレン C<sub>60</sub> を使用したダブルヘテロ構造素子では、3.6% という高効率が報告されている<sup>4</sup>。C<sub>60</sub> を使用した太陽電池は、有機層と C<sub>60</sub> 層のヘテロ構造の太陽電池であり、可視光により有機層で電子-正孔が生じ、電子が C<sub>60</sub> に移動して、正孔は有機層にサイト分離されることで、ショットキーが形成され光起電力が生じる。いずれにせよ、有機層と C<sub>60</sub> 層のヘテロ接続であり、

C<sub>60</sub> のみでは研究されていない。単層カーボンナノチューブは、グラファイトは異なり、カイラリティーの違いにより、金属的にも半導体的にも電気的性質を変えられることは、これまでに述べてきた。このことは、カイラリティーにより、バンドギャップが変調され、

光吸収も異なることを意味している。図 4-2-1 にバンドル構造を持つ直径 1.5 nm の高結晶 SWCNT の薄膜の可視近赤外光吸収スペクトルを示す。横軸はエネルギーに変換している。0.68 eV (1823.5 nm)、1.20 eV (1033 nm)、1.74 eV (712 nm) に3つの吸収ピークが検出されている。エネルギーが高くなるに従って緩やかに増大するバックグラウンドは電子の集団励起 ( $\pi$  電子プラズモン) によるものである。SWCNTs の電子状態密度は、1次元物質に見られる特有のヴァンホ

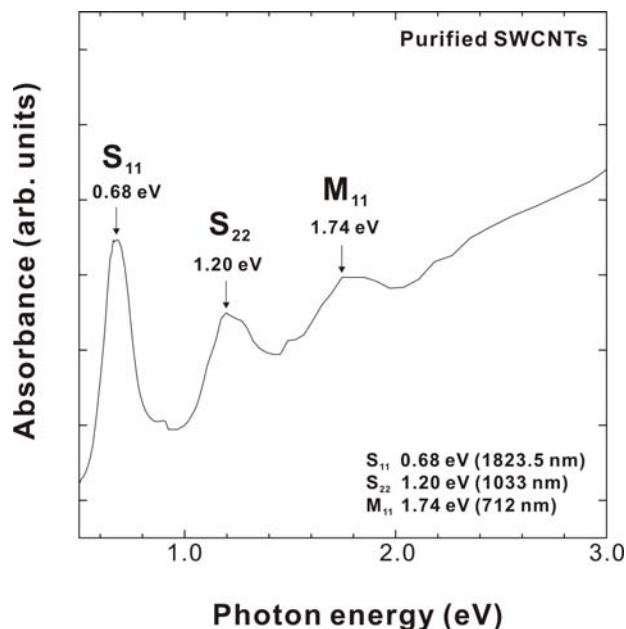


図 4-2-1 バンドル構造を持つ直径 1.5 nm の高結晶 SWCNT の薄膜の可視近赤外光吸収スペクトル (横軸はエネルギー)



ーブ特異点をもつスパイク状のものを持つ。仮に 1.3 nm に近い直径のカイラリティー、(12,8) の半導体チューブと (10,10) の金属チューブを例に考えると、1800 nm と 1000 nm のものは、それぞれ (12,8) の半導体チューブの第一電子励起 ( $S_{11}$ )、第二電子励起 ( $S_{22}$ )、800 nm 付近のピークは、(10,10) の金属チューブの電子励起 ( $M_{11}$ ) に帰属されることになる。このように SWCNT 薄膜は光吸収し、電子励起を起こすため、Si のような太陽電池のベース材料になりうる可能性がある。

近年、ベース材料に SWCNTs を使用した太陽電池の研究が行われつつある。例えば、仕事関数の異なるパラジウム (Pd) とアルミニウム (Al) の間に化学蒸着法 (chemical vapor deposition: CVD) により、何本かの SWCNT を架橋させて素子を作製している。SWCNTs で可視光を吸収し、電子と正孔をそれぞれの電極にサイト分離させている<sup>5</sup>。一方、Jia らは p 型の特性を持つ SWCNTs と n 型シリコンを用いて太陽電池を作製している<sup>6</sup>。未だに作製されてはいないが、n 型 SWCNTs、p 型 SWCNTs で p-n ジャンクションを形成し、太陽電池が作製できれば、フレキシブルで大面積のパネルが作製可能になるかもしれない。

これまで、1 本の SWCNT の光電流<sup>7</sup>、スプレー塗布した厚さ 150 nm 程度の SWCNT 薄膜の光電流測定<sup>8-11</sup> が調べられており、吸収波長と共に光電流が増大することが報告されている。太陽電池にするためには、少なくとも電極に薄膜として塗布しなければならない、SWCNT 薄膜の見掛けの膜密に対する光電流値や、SWCNTs の結晶性に対する光電流値の知見が必要とされる。本節では、SWCNTs の光電流値に対するカーボンネットワークの結晶性の影響と、高結晶 SWCNT フィルムを用いた見掛け密度に対する光電流値について調べた。

## 4-2-2 実験

### 4-2-2-1 高結晶 SWCNTs

高結晶の SWCNTs はアーク放電法で合成、精製して、最終的に高真空中、1473 K、3 時間でアニールしたものを用意した。

欠陥導入 SWCNTs は以下の方法で行った：

- (1) 6.8 mol/l の硝酸 100 mL にアニール SWCNTs 100 mg を入れ、超音波照射を30分間行う。
- (2) 超音波照射後、500 mL の三角フラスコに入れ、373 K、16時間、還流処理を行った。
- (3) 還流後、ポアサイズ 0.1  $\mu\text{m}$  の PTFE メンブランフィルターで濾過し、蒸留水で濾液が中性になるまで洗浄した。
- (4) 洗浄後、大気中、333 K で乾燥させた。

グラファイトは、Panasonic 製、PGS グラファイトシートを用いた。

#### 4-2-2-2 光電流測定用試料フィルムの調製

光電流測定用試料フィルムは以下の手順で作製した：

- (1) 試料 10 mg を瑪瑙乳鉢で微細化し、少量のエタノールを入れ、馴染ませながら、磨り潰す。
- (2) 容器 100 mL の三角フラスコに、磨り潰したサンプルとエタノール 100 mL を投入し、SWCNTs が分散するまで超音波照射を行う。
- (3) 照射後、ポアサイズ 0.1  $\mu\text{m}$  の PTFE メンブランフィルター（フィルター直径 27 mm）で濾過し、濾過物のフィルター状のサンプルを取り外す。
- (4) 取り外したサンプルは 1.6 kPa の圧力で加圧し、大気中、333 K、24時間以上乾燥させる。
- (5) 次に、真空下、383 K、24時間熱処理し、水分と残存するエタノールを蒸発させた。
- (6) 最後に得られたフィルムを 10 × 10 mm の大きさにカットした。

#### 4-2-2-3 緻密化した高結晶 SWCNT フィルムの調製

高結晶性 SWCNT フィルム（直径 16 mm）に 14.9 MPa の圧力（3 kN の力）で 30 秒間加圧した。

#### 4-2-2-4 SWCNT フィルムの電極への接着

光電流測定用サンプルフィルムの電極への接着は以下の手順で作製した：

- (1) 電極端子の幅 10 mm に銀ペーストを塗布する。
- (2) その上にサンプルを貼り付ける（図 4-2-2 ）。
- (3) 真空チェンバーに電極フランジを取り付け、真空引き（ $10^{-2}$  Torr）で24時間乾燥させる。

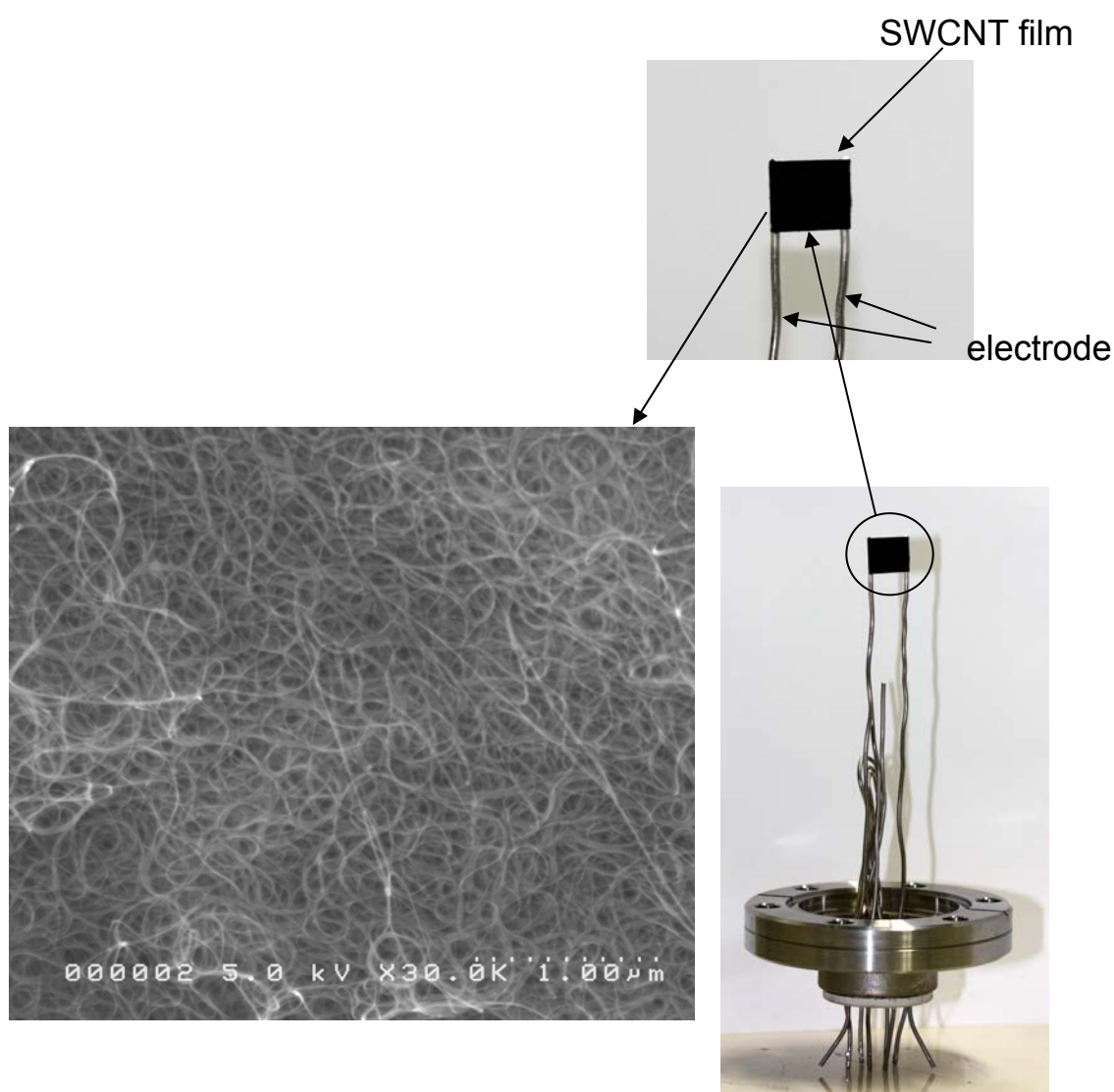


図 4-2-2 光電流測定 of 電極部分 of 写真 左側は高結晶 SWCNT フィルム of SEM 写真

#### 4-2-2-5 光電流測定装置

光電流測定は図 4-2-3 のような真空チェンバーで行った。チェンバー内は  $10^{-2}$  Torr の真空度であり、測定中もこの真空度を保持できるようにロータリーポンプで真空引きをした。サンプルからビューポートを通して 850 mm のところからキセノンランプを設置した。これはサンプルに照射させる光量が  $1.0 \text{ W/cm}^2$  になるように設置している。電極には直流電圧 1.5 V を印加させ、電流計を直流に接続した。光を照射しない時の電流値（暗電流： $I_d$ ）、光を照射したときに流れる電流値（光電流： $I_p$ ）として測定を行った。

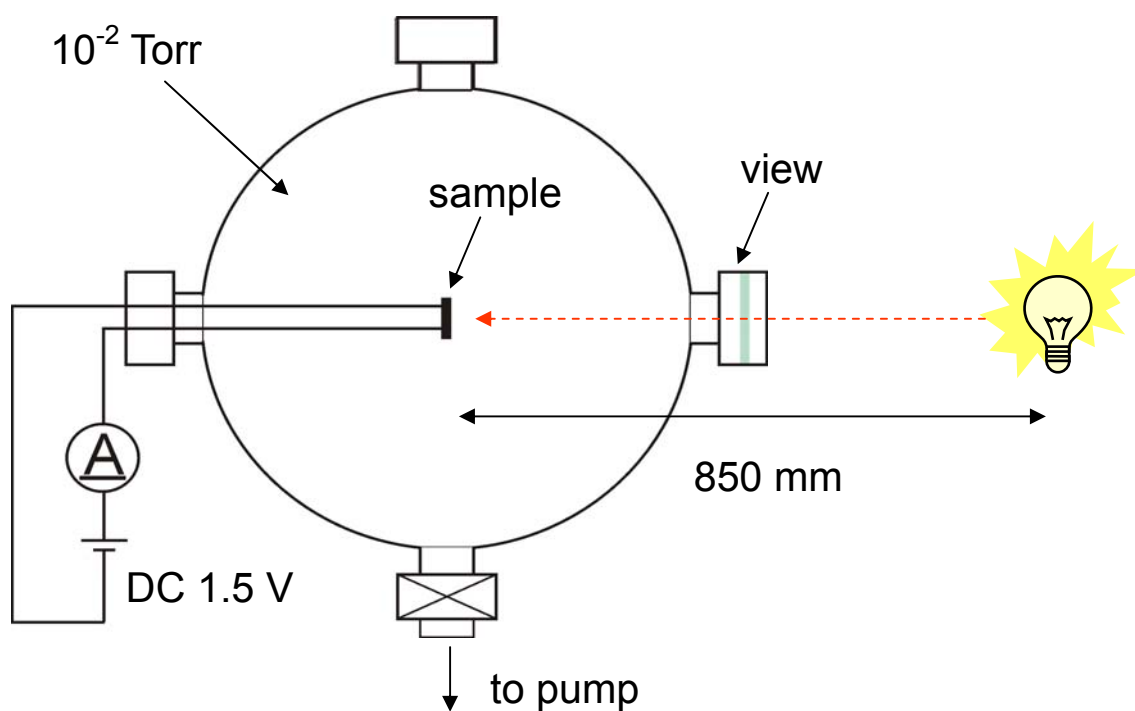


図 4-2-3 光電流測定装置の概略図

#### 4-2-2-6 量子効率

量子効率は以下のように定義した：

量子効率（％）

$$= (\text{光電流値から計算した電子数}) / (\text{サンプルが吸収したフォトン数}) \times 100$$

#### 4-2-3 結果と考察

表 4-2-1 に高結晶 SWCNT フィルム、欠陥 SWCNT フィルム、グラファイトフィルムの特性を示す。SWCNTs の直径は約 1.51 nm であり、見掛け密度は欠陥 SWCNT フィルムが高結晶 SWCNT フィルムより大きい。欠陥 SWCNT フィルムの SWCNTs は、硝酸処理によって表面に欠陥と同時にカルボキシル基が導入されて、エタノール中に均一分散し易いことと、カルボキシル基同士による水素－酸素の水素結合が作用し、チューブ同士の密着性を高めているためであると考えられる。フィルムの見掛け密度は抵抗値にも反映されている。1 本の高結晶性 SWCNT と欠陥 SWCNT を比較すれば、高結晶性 SWCNT の方が低抵抗になると推測されるが、フィルムのようなバルク体になると、高結晶性 SWCNTs は幾何学的な絡み編みもなく、また表面が綺麗なため、チューブ同士の相互作用が無く、ポーラスな膜質になる。このことがそれぞれのナノチューブの接触性を乏しくし、IR ドロップを形成してしまう原因となる。一方、欠陥 SWCNTs は、欠陥のある部分に電子が流れにくくなったとしても、チューブが緻密化されている分だけ、結晶性のよい部分を通して、電子が流れると推測される。欠陥の数にも依存するが、結果として、欠陥 SWCNTs フィルムは IR ドロップが小さい膜となり、チューブ欠陥の影響が顕わになっていないと考えられる。

**表 4-2-1 高結晶 SWCNT フィルム、欠陥 SWCNT フィルム、グラファイトフィルム の 特性**

Samples (10×10 mm)	チューブ直径 ( nm )	見掛け密度 ( g/cm <sup>3</sup> )	抵抗 ( Ω )
高結晶 SWCNT フィルム	1.51	0.30	2.3
欠陥 SWCNT フィルム	1.51	0.58	1.0
グラファイトシート		0.84	0.01

図 4-2-3 に高結晶 SWCNT フィルム、欠陥 SWCNT フィルム、グラファイトフィルムの暗電流 (■) と光電流 (□) を示した。各サンプルでの暗電流値の違いはフィルムの抵抗値が異なるためである。暗電流値と光電流値の差 (Δ I) をグラフにしたものが図 4-2-4 である。最も差が大きいのは、高結晶

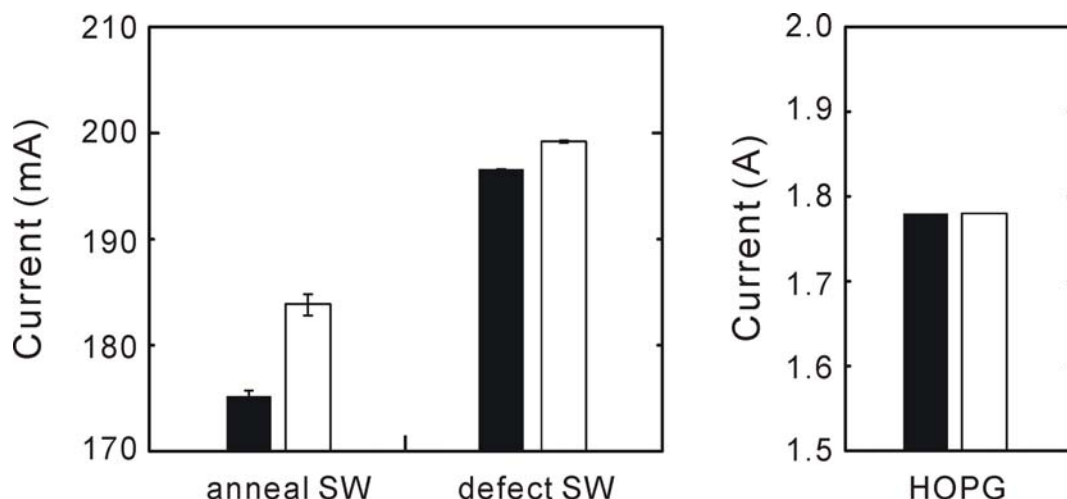


図 4-2-3 高結晶 SWCNT フィルム、欠陥 SWCNT フィルム、グラファイトフィルムの暗電流 (■) と光電流 (□)

SWCNT フィルムであり、ほとんど差が無いのがグラファイトであった。表 4-2-2 に高結晶 SWCNT フィルム、欠陥 SWCNT フィルム、グラファイトフィルムの量子効率を示す。最も効率が高いのは、5.4% の高結晶 SWCNT フィルムであった。これらの結果から、IR ドロップの小さい欠陥 SWCNT フィルムにおいて光電流が小さいということは、励起される電子数が少ないことを意味しており、欠陥構造によりチューブ構造が維持されていないことが原因であることが明らかである。一方、高結晶 SWCNT フィルムは  $\Delta I = 8.7$  と最も高く、さらにフィルムを緻密化し、フィルム内の IR ドロップを小さくすれば、光電流特性は向上すると考えられる。

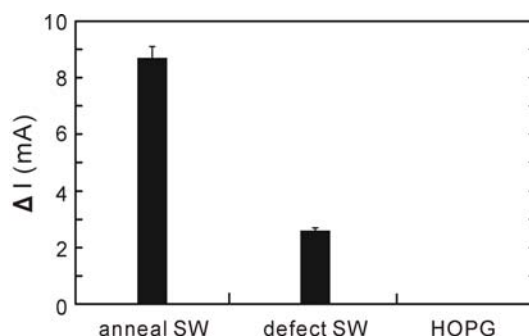


図 4-2-4 高結晶 SWCNT フィルム、欠陥 SWCNT フィルム、グラファイトフィルムの暗電流値と光電流値の差 ( $\Delta I$ )

上記を証明するために、緻密化された高結晶 SWCNT フィルムの光電流測定を行った。図 4-2-5 に見掛け密度に対する高結晶 SWCNT フィルムの光電流値を示す。明らかに緻密化された見掛け密度  $0.41 \text{ g/cm}^3$  の高結晶 SWCNT フィルムの  $\Delta I$  は  $32.1 \text{ mA}$  と大きいことがわかる。このことからチューブ同士の接触は非常に重要な要因であることが明らかとなった。

表 4-2-2 高結晶 SWCNT フィルム、欠陥 SWCNT フィルム、グラファイトフィルムの量子効率

Samples	量子効率 ( % )
高結晶 SWCNT フィルム	5.4
欠陥 SWCNT フィルム	1.3
グラファイトシート	A/N

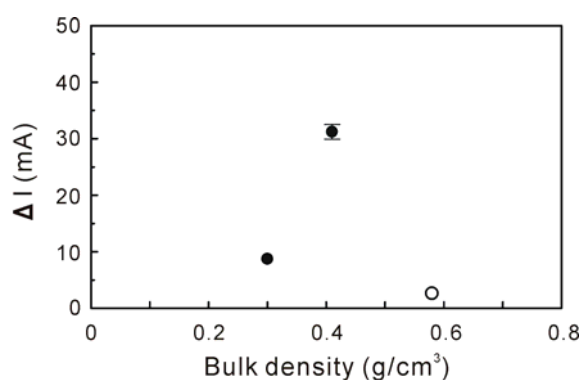


図 4-2-5 見掛け密度に対する高結晶 SWCNT フィルムの光電流値

#### 4-2-4 結論

SWCNTs の光電流値に対するカーボンネットワークの結晶性の影響と、高結晶 SWCNT フィルムを用いた見掛け密度に対する光電流値について調べた。この 2 つの実験から、以下のことが重要であることが明らかになった：

- (1) SWCNTs の結晶性：低結晶性であると、電子励起の数が減少する
- (2) SWCNTs の接触性：低接触であると、IR ドロップが生じ、光電流が低下する

このことから、SWCNTs をベース材料とする太陽電池の応用では、SWCNTs の結晶性と接触性を十分考慮して高効率になるように機能設計しなければならない

ない。今後は、SWCNTsの光の吸収係数も考えて、フィルムの厚さ等も重要な要素になると考える。

## 参考文献

1. A. K. Ghosh, T. Feng, Rectification, space-charge-limited current, photovoltaic and photoconductive properties of Al/tetracene/Au sandwich cell. *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 2781-2788.
2. C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
3. M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *58*, 1062-1064.
4. P. Peumans, S. R. Forrest, Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C<sub>60</sub> photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 126-128.
5. C. Chen, Y. Lu, E. S. Kong, Y. Zhang, S. -T. Lee, Nanowelded carbon-nanotube-based solar microcells. *Small* **2008**, *4*, 1313-1318.
6. Z. Li, V. P. Kunets, V. Saini, Y. Xu, E. Dervishi, G. J. Salamo, A. R. Biris, A. S. Biris, Light-harvesting using high density p-type single-wall carbon nanotube/n-type silicon heterojunction. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1407-1414.
7. M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, Photoconductivity of single carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1067-1071.
8. A. Fujiwara, Y. Matsuoka, H. Suematsu, N. Ogawa, K. Miyano, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, Photoconductivity in semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, L1229-L1231.
9. A. Mohite, S. Chakraborty, P. Gopinath, G. U. Sumanasekera, and B. W. Alphenaar, Displacement current detection of photoconduction in carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 061114.
10. A. Mohite, G.U. Sumanasekera, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, B.W. Alphenaar, Photocurrent spectroscopy of double wall carbon nanotubes. *Chem.*



*Phys. Lett.* **2005**, *412*, 190–194.

11. M. E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, R. C. Haddon, Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films. *Science* **2006**, *312*, 413-416.

### 4-3 SWCNTs の光応答性

#### 4-3-1 緒論

本章において SWCNT をくし型電極に塗布して乾燥させた塗布膜が AM1.0 の擬似太陽光を照射させた場合において、いかなる特性を示すかを評価した。この結果、塗布膜は光の照射強度に対して抵抗値が相関関係を持ち、且つ照射光の on-off により抵抗が可逆的に、且つ緩和時定数をもつような変化をすることが分かった。

これらの光照射 on-off に対する抵抗の switching 特性に関して交流インピーダンス測定を行った結果、switching 特性の時定数に相当する周波数帯域ではインピーダンスの虚数項成分は観測されず、実数部のみの成分からなるインピーダンス特性を示した。

基本的には抵抗の変化はキャパシタンスやインダクタンスが関与するものではなく、単純に抵抗のみが関与する現象であり、且つその光照射に対する抵抗の応答性は時定数の異なる指数関数が二つからなる緩和特性を持つことが示された。

#### 4-3-2 実験

本評価では、高結晶 SWCNTs のエタノール分散液をくし型電極の 10×10 mm のエリアにスプレーした（図 4-3-1）。高結晶 SWCNTs のエタノール分散液は、10 mg の高結晶 SWCNTs を 100 mL のエタノールに投入し、超音波照射して分散させた。くし型電極から取り出した 2 端子に対して直流抵抗を測定するために、100 mV の電圧を印加して、その際の電流から抵抗を測定した。また、交流インピーダンス測定においては、直流バイアス電圧は基本的には 0mV と固定し、交流の振幅電圧  $V_{p-p}$  を 10 mV と固定して評価を行った。装置の構成として、前述の装置に図 4-3-2 に示すような抵抗評価装置及び光の on-off を操作するシャッターを兼ね備えたものである。

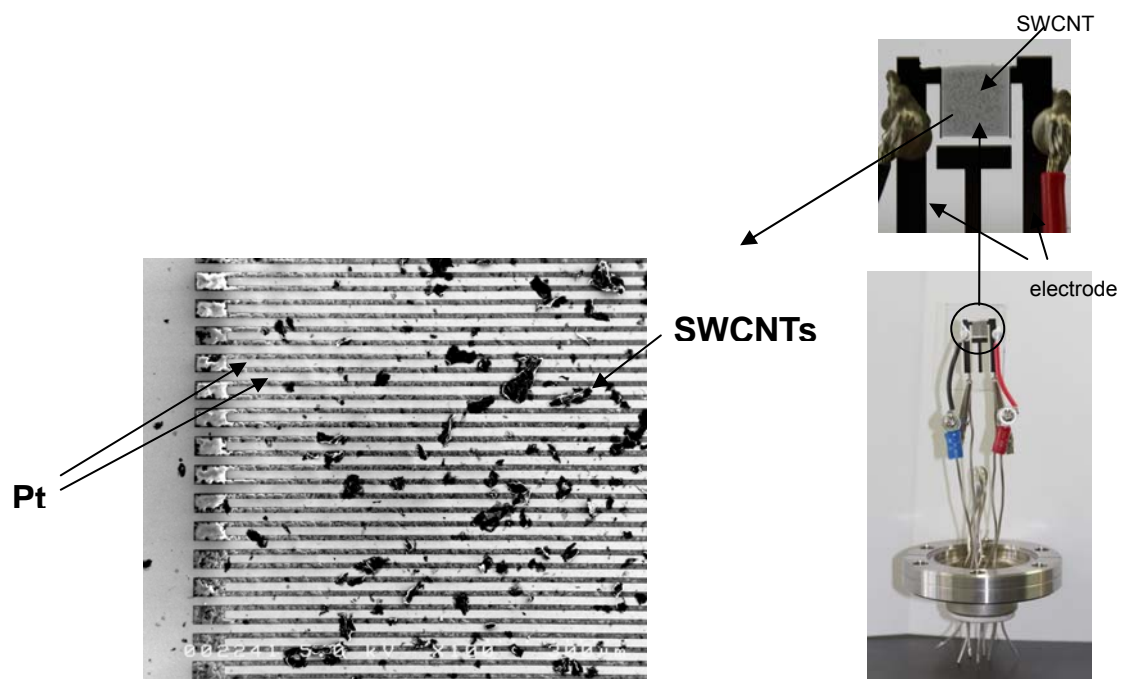


図 4-3-1 くし型電極の写真 左側はくし型電極の SEM 写真

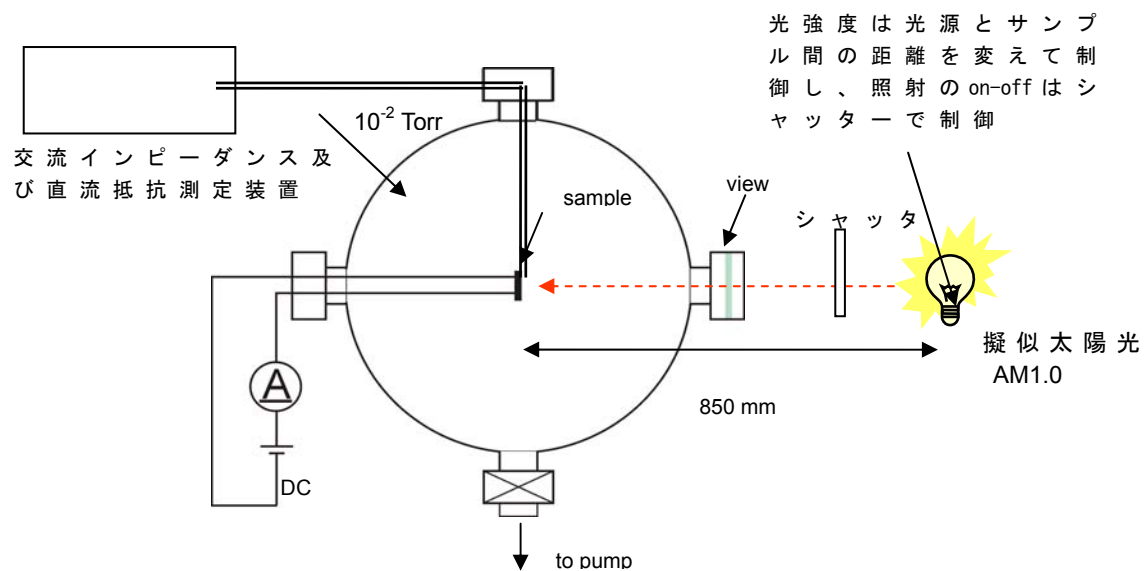


図 4-3-2 測定装置の概念図

### 4-3-3 結果と考察

#### 4-3-3-1 SWCNT filmの光照射 on-off 繰り返し応答性

SWCNT film に対して白色光  $1.186 \text{ W/cm}^2$  の強度で30分間照射し照射を off にした結果、以下の図 4-3-3 のように抵抗が変化した。一般的な電子特性で見られるようなミリやマイクロ秒で変化するものではなく、非常に時定数の長い緩和を持つ抵抗変化が見られた。

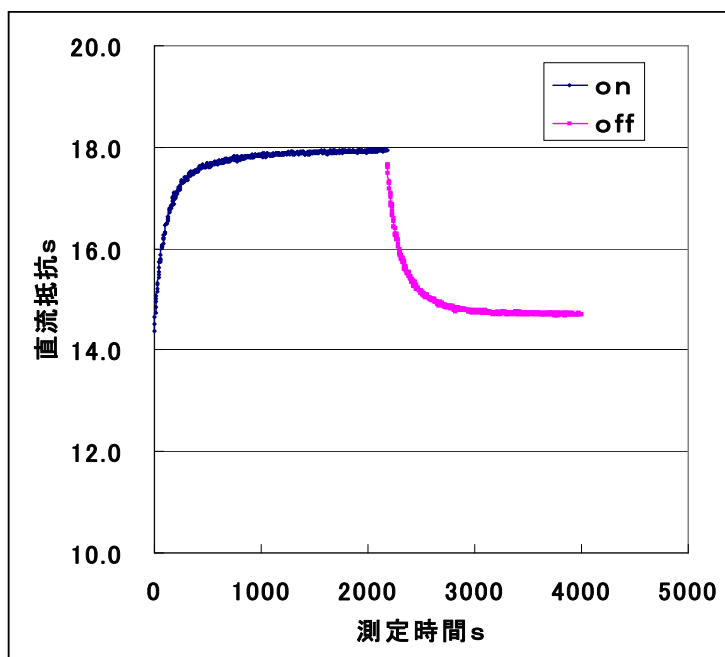


図 4-3-3 白色光  $1.186 \text{ W/cm}^2$  の on-off 時の抵抗の緩和応答特性

この特性が可逆的な変化であるかを調べるため

に繰り返しの応答特性を調べた結果、図 4-3-4 に示すように可逆的に応答性が cycleによって変らない定常性を持つものであることが分かった。これはイオンが関与するような場合における履歴現象はなく、常に一定の緩和で示される特性で示される現象であった。この結果に基づき、SWCNT film の光照射 on-off の cycle特性から抵抗の switching 特性と称した。

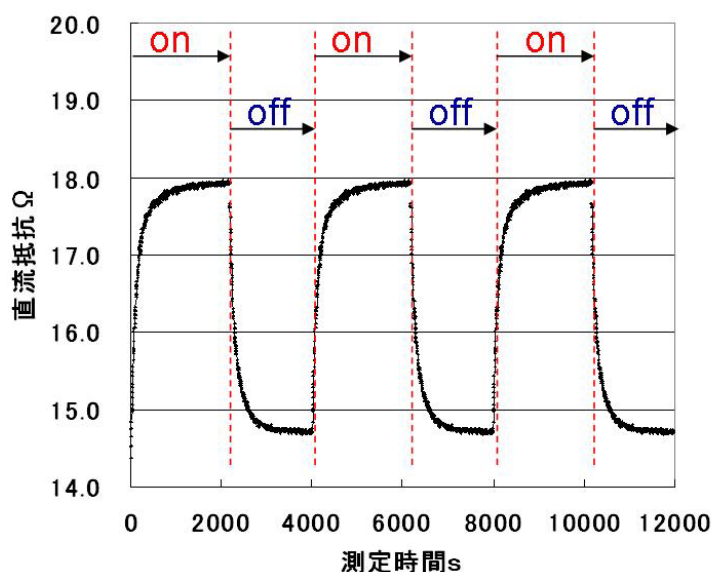


図 4-3-4 白色光  $1.186 \text{ W/cm}^2$  の on-off の cycle に対する抵抗の緩和応答特性

#### 4-3-3-2 SWCNT film に対する光照射強度を変えた時の抵抗の特性評価

光照射による抵抗の応答特性があり、その応答が時定数の長い緩和現象を持つものであることが分かったが、本章では抵抗の大きさが光照射強度によりどのような変化を持つかを調べた。光スペクトルの分散特性を変えない条件で光照射強度を変える方法として、本実験では照射距離を変えて照射強度を変えた。

照射強度は  $0.701 \sim 1.393 \text{ W/cm}^2$  の範囲で変えた。この照射強度は一般的な太陽光の照射強度  $0.1 \text{ W/cm}^2$  に比較して非常に強いものである。

以下に照射しない状態で 1 時間以上放置してから照射強度を変えて照射して、その際の抵抗の変化を測定した結果を示す。図 4-3-5 に示すように光照射強度が強くなることに従い、抵抗が大きくなることが分かった。

次にこの抵抗がほぼ緩和した時の値、30 分後の抵抗値と光照射強度との関係を図 4-3-6 に示す。この結果、光照射強度が大きくなると抵抗値は単調増加する関係を持つことが分かる。

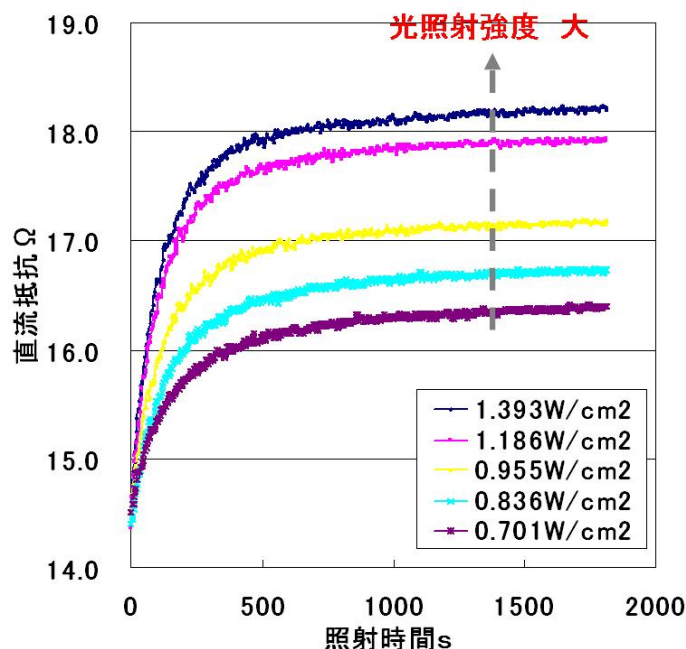


図 4-3-5 光照射強度を変えた時の抵抗緩和特性の関係

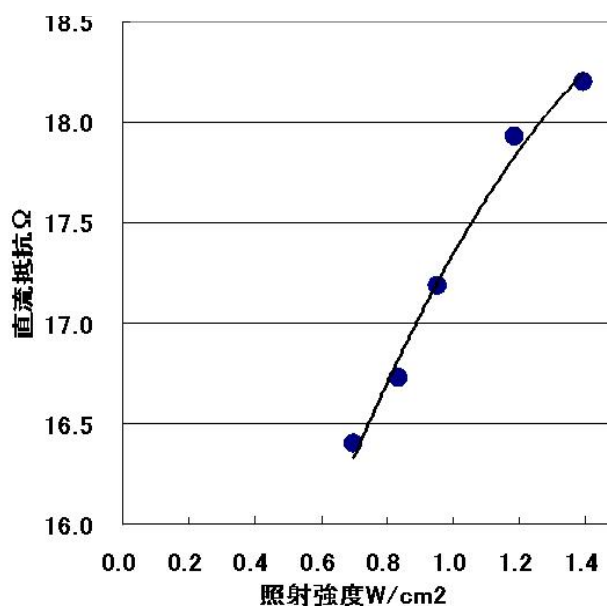


図 4-3-6 光照射強度と抵抗の関係

#### 4-3-3-3 照射強度を変えて、照射 on-off 時の抵抗値の緩和を下記の二項の exp 関数で近似した際の、各 exp 関数の抵抗係数と照射強度の関係

現象が多数の緩和特性を持つことを想定して、近似を検討しながら時定数の異なる関数の数の最適化を検討した結果、二つの時定数を持つ指数関数で表現できることが分かった。

具体的には以下の関数で表現できた。

$$R(t) = R_0 + R_1 \times \exp(-1/\tau_1 \times t) + R_2 \times \exp(-1/\tau_2 \times t)$$

時定数  $\tau_1$  : 118 秒、 $\tau_2$  : 1000 秒

時定数としては非常に長く、2分程度と17分程度の大きさを持ち、電子が関与するような短時間の緩和時定数のものではないことが分かる。図 4-3-7、図 4-3-8 に 1.393 W/cm<sup>2</sup>での光照射 on 時、off 時の抵抗の緩和特性に対するフィティング精度の結果を示す。照射強度を変えて光照射の on-off を行った際の緩和の実測値と計算値の一致性を示した。いずれにしてもかなり精度の高い一致が確認された。

時定数が異なる二つの指数関数で表現した時の指数関数の係数項で示される抵抗値と光照射強度との関係を表 4-3-1 に示した。また、この時の係数項と照射強度の関係

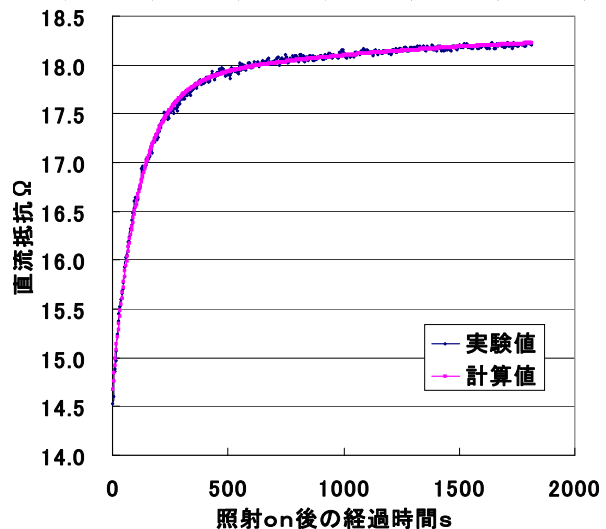


図 4-3-7 1.393 W/cm<sup>2</sup>での光照射 on 時の抵抗の緩和特性に対するフィティング精度の結果

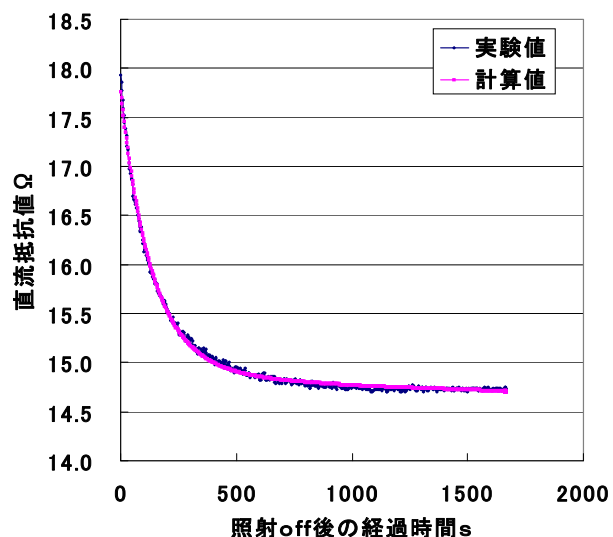


図 4-3-8 1.393 W/cm<sup>2</sup>での光照射 off 時の抵抗の緩和特性に対するフィティング精度の結果

を図 4-3-9 に示した。この結果から、緩和時定数の長い項の抵抗値はほぼ変わらないが、時定数が 118 秒の項の抵抗値は照射強度によりほぼ線形的に変化していることが分かる。

表 4-3-1 各時定数の指数関数項の抵抗値と光照射強度の関係

照射強度 $w/\text{cm}^2$	R1 の抵抗値	R2 の抵抗値
1.393	3.049	0.510
1.186	2.895	0.486
0.955	2.151	0.545
0.836	1.867	0.596
0.701	1.363	0.650

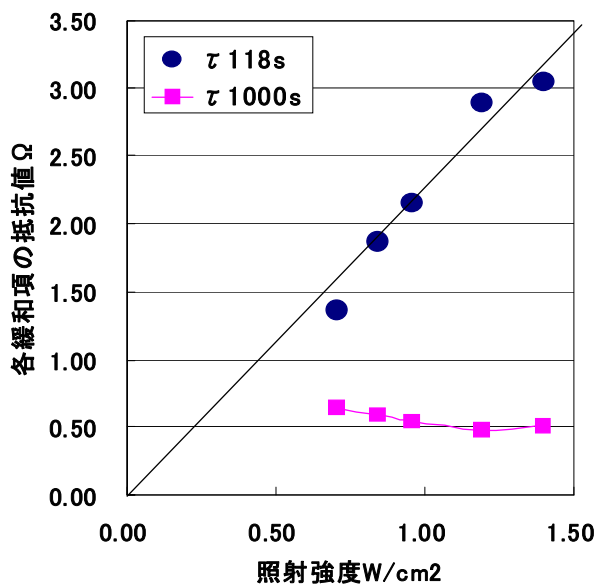


図 4-3-9 光照射強度と各緩和項の抵抗値との関係

#### 4-3-3-4 時定数の長い緩和に対する低周波 0.01 ~ 1kHz における交流インピーダンスの測定結果

SWCNT を楕形電極上に塗布した膜において緩和時定数の長い抵抗変化が起きる原因として CR 時定数のようなキャパシタンス成分を伴う現象としての可能性があるため、本実験では、低周波側における交流インピーダンスを測定して、虚数項の交流インピーダンス成分の有無について評価した。

評価では DC バイアス電圧は印加せず、交流の振幅電圧  $V_{p-p}$  は 100mV と固定した。振幅電圧を大きくした理由は、低周波側では  $1/f$  ノイズが大きくなるため信号がノイズ成分に埋もれないようにするためである。

この結果、図 4-3-10 に示すように虚数項のインピーダンスは光照射 on-off に無関係に 0 を示しており、キャパシタンス成分やインダクタンス成分は全く関与しない現象であることが分かった。逆に言えば光照射によって抵抗のみが変化している現象であることが分かった。

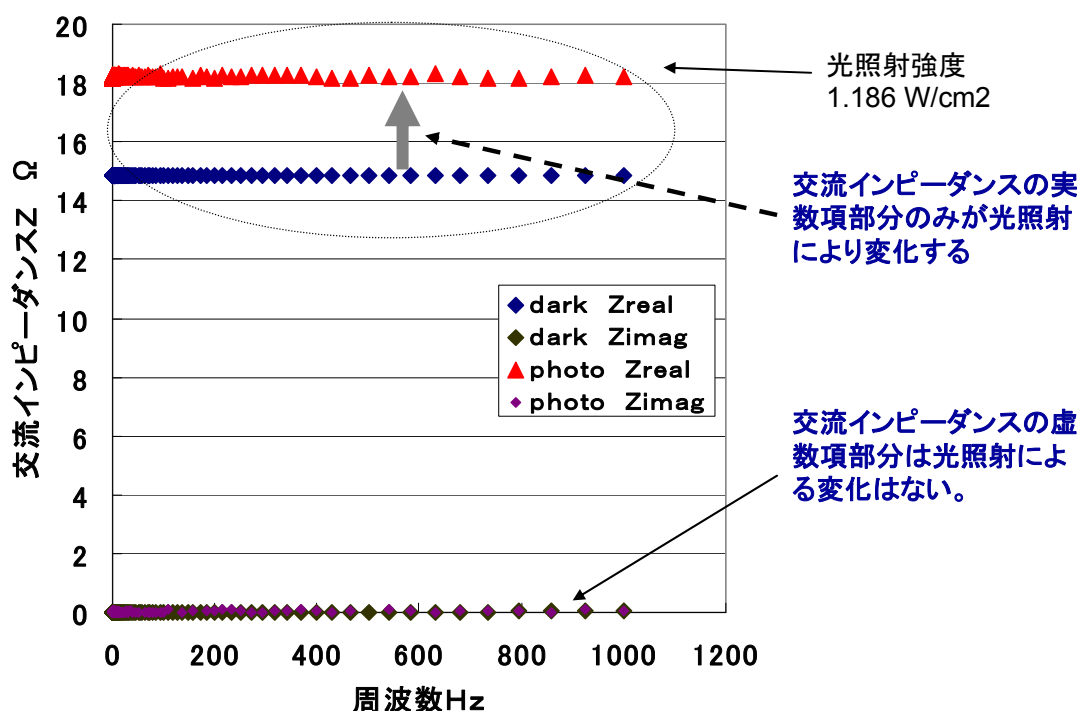


図 4-3-10 交流インピーダンス測定結果

続いて交流インピーダンス測定における光照射 off 時の抵抗の緩和が直流抵



抗測定における抵抗の緩和現象と同一の時定数で示されるか、評価を行った。

この結果を図 4-3-11 に示す。この図 4-3-11 より、直流抵抗測定における緩和時定数で表現されることが分かり、交流インピーダンス測定においても、また直流抵抗測定において同様な結果が得られた。

$$Z_{\text{real}}(t) = Z_{0\text{real}} + Z_{1\text{real}} \times \exp(-1/\tau_1 \times t) + Z_{2\text{real}} \times \exp(-1/\tau_2 \times t)$$

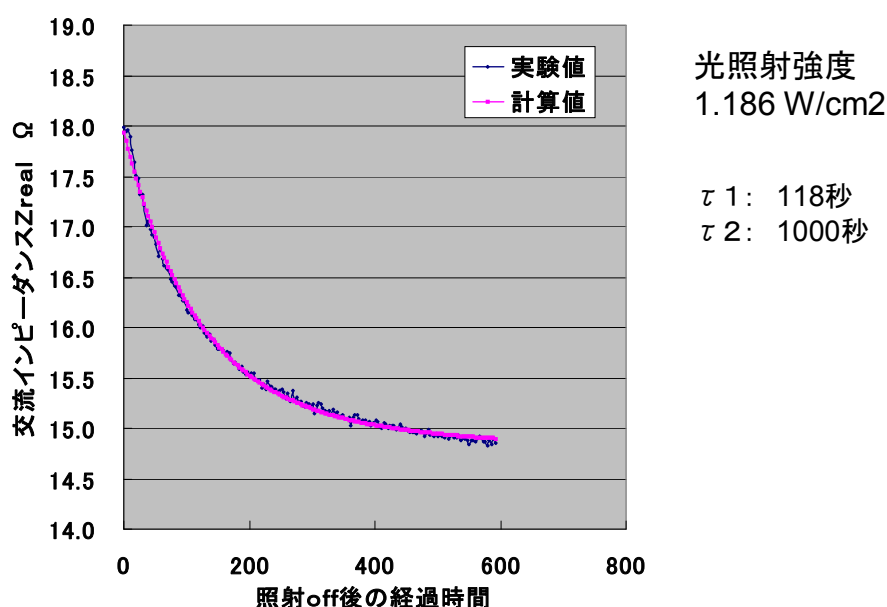


図 4-3-11 照射 off 時の交流インピーダンス Z-real の緩和特性

#### 4-3-3-5 光照射強度 70cm 時における光起電力の照射 on-off 時の緩和特性

光起電力現象が SWCNT film をくし型電極上に形成したものにおいて確認されているが、この現象も非常に長い緩和時定数を持つ現象であることが分かっている。

そこで、抵抗の緩和時定数と起電力の緩和時定数が同一のものとして表現できるかを検討したが、抵抗の緩和では  $\exp$  関数のみで表現できることに対して、起電力の発生では単なる緩和で表現できる現象ではないことが分かった。

図 4-3-12 に起電力の緩和曲線をフィテイングした際に精度良く得られた関数としては以下のものとなった。

$$V(t) = V_0 + V_1/(150+t) + V_2 \times \exp(-1/\tau_1 \times t) + V_3 \times \exp(-1/\tau_2 \times t)$$

時定数  $\tau_1$  : 125 秒、 $\tau_2$  : 444 秒

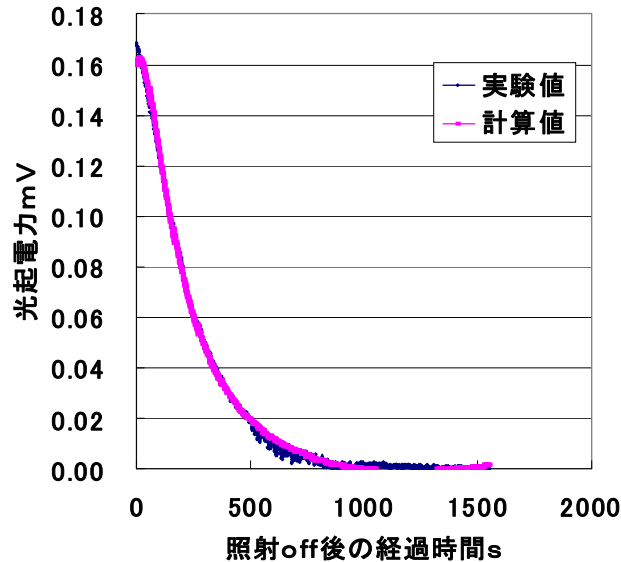


図 4-3-12 光起電力の照射off時の緩和特性

#### 4-3-4 まとめ

- (1) 楕形電極上に形成した SWCNT film の光照射時の応答特性として、光の照射により抵抗が大きくなることが分かった。また、その抵抗の大きさは光照射強度に対して単調増加する関係であることが分かった。
- (2) 光照射の on-off に対して抵抗が変化する状態を時定数という緩和現象を用いて表現すると、非常に長い緩和時定数を持ち、且つ一つの緩和時定数だけでは表現できず、二つの時定数よりなる緩和であることが分かった。時定数としては 118 秒と1000秒である。
- (3) 緩和項の係数を用いて光照射強度の関係を調べた結果、二つの時定数の短い側の係数と線形的な関係を持ち、ほぼ直線的な相関関係を示すことが分かった。この現象を用いると光強度が大きい方で光強度センサーとしての利用が期待できる。
- (4) 光起電力現象における緩和と抵抗変化の緩和は同一の関数式では表現できないために同一のメカニズムではないものと推察される。

## 第 5 章 結言

### 5-1 総括

本研究から以下のことを明らかにした：

1. SWCNTs を合成するために、アーク放電の陽極用のアモルファスカーボンロッドを作製し、アモルファスカーボンロッドと Fe、Ni、S 触媒を使用したアーク放電法により、世界で初めて結晶性の高い SWCNTs を含むススを合成できた。合成ススにはグラファイトはほとんど生成されず、アモルファスカーボンロッドを陽極に替えることで、アーク放電のスパッタから生じるグラファイト不純物を大幅に減らすことができた。
2. 大気中で不要の炭素分を燃焼させ、塩酸中で触媒を溶解除去し、真空中でアニールして欠陥を補修することにより、高結晶性の SWCNTs を合成することができた。精製された SWCNTs には少量のグラファイトナノカプセルが含まれていたが、純度 99.8 wt%、収率 2 ～ 3% の SWCNTs を得ることができ、グラファイト系不純物の少ない高純度の SWCNTs を精製することができた。
3. この物理吸着エネルギーを正確に調べるために、極低温熱脱離測定 (cryogenic thermal desorption spectroscopy: cryo-TDS) 装置を開発し、構造的に制御されたバンドル状の SWCNTs 上に物理吸着された水素分子にこの装置を適用した。スペクトルの 20 ～ 27K に 3 つの顕著な特徴があることを見出し、各ピークからの  $H_2$  の物理吸着エネルギーを決定し、この実験データと HRTEM 観察に基づき、SWCNTs への水素の吸着部位を検討した。  
バンドル状の SWCNTs の吸着サイトとそれに対するピーク温度は、  
  
(5) アウトサイドはグラフェンより低く観察されないので 16K 以下  
(6)  $\alpha$  ピークはグループサイトで離脱温度は 20K  
(7)  $\beta$  ピークはインタースティシャルで離脱温度は 27K  
(8)  $\gamma$  ピークはインサイドで離脱温度は ～ 24K

に対応していると考えて矛盾が起こらない。

4. Ag-NP/SWCNT 複合膜の作製とその導電性を評価した結果、導電率は加熱温度が高いほど、Ag NPs の添加量が多いほど増加している。加熱温度による増加は有機物が除去されて抵抗成分が減少したためと考えられる。また、Ag NPs の添加量が増加するにしたがい、とくに 1.0 wt% の添加、723 K の加熱では SWCNTs の導電率を超えている。これは添加量が増加し、有機物による抵抗が減少するにしたがい電子の移動が SWCNTs から Ag 主体に移ってきたためと考えられる。本研究から、Ag NPs の添加ではバリスティック導電性を SWCNTs のバルクでは発揮させることは難しいと考えられる。バルクでバリスティック導電性を発揮させるためには、電子の受け渡しにより容易となるように粒子表面の抵抗成分である有機物が除去され、SWCNTs 壁との抵抗が低く抑えられる必要がある。このためには硫黄、Se、Cs 等のように  $200 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  未満の低い表面著力を有する良導体を使用する必要があると思われる。また、10 nm 程度の大きさの粒子では、バンドルの中に進入して SWCNTs 壁間の抵抗を減少させることができないので、液体電解質の中に SWCNTs をひたすような工夫が必要であると考えられる。
5. SWCNTs の光電流値に対するカーボンネットワークの結晶性の影響と、高結晶 SWCNT フィルムを用いた見掛け密度に対する光電流値について調べた。この 2 つの実験から、以下のことが重要であることが明らかになった：
- (3) SWCNTs の結晶性：低結晶性であると、電子励起の数が減少する
  - (4) SWCNTs の接触性：低接触であると、IR ドロップが生じ、光電流が低下する
- このことから、SWCNTs をベース材料とする太陽電池の応用では、SWCNTs の結晶性と接触性を十分考慮して高効率になるように機能設計する必要があることを明らかにした。
6. SWCNTs の光応答特性の研究から、以下の点が明らかになった：
- (5) 楕円電極上に形成した SWCNT film の光照射時の応答特性として、光の照射により抵抗が大きくなることが分かった。また、その抵抗の大きさは光照射強度に対して単調増加する関係であることが分か

った。

- (6) 光照射の on-off に対して抵抗が変化する状態を時定数という緩和現象を用いて表現すると、非常に長い緩和時定数を持ち、且つ一つの緩和時定数だけでは表現できず、二つの時定数よりなる緩和であることが分かった。時定数としては 118 秒と 1000 秒である。
- (7) 緩和項の係数を用いて光照射強度の関係を調べた結果、二つの時定数の短い側の係数と線形的な関係を持ち、ほぼ直線的な相関関係を示すことが分かった。この現象を用いると光強度が大きい方で光強度センサーとしての利用が期待できる。
- (8) 光起電力現象における緩和と抵抗変化の緩和は同一の関数式では表現できないために同一のメカニズムではないものと推察される。

## 5-2 今後の研究の展開

### 5-2-1 SWCNTs の合成・調製

本研究において、アモルファス電極を用いたアーク放電法と大気中酸化処理、酸処理、真空中のアニール処理を組み合わせることによって、純度の高い、高結晶の SWCNTs を合成調整することができたが、その歩留まりは約 2% と低い。合成においては高温のアークプラズマ中で炭素と触媒が溶融したクラスターから SWCNTs が成長し、分離した後、バンドルを形成すると考えられる。そうすると、本研究における低歩留まりは高結晶の SWCNTs が成長しやすい組成、状態の溶融クラスターがあまり多く生成されていなかったためと考えられる。今後、触媒の種類、量について最適であったか検討の余地がある。

また、SWCNTs にならず、大量のアモルファスカーボンがススとして生成している。このことは陰極からの電子が陽極に衝突し、アモルファスカーボン大部分はアーク中で触媒とともに溶融せず、そのままの形状でひじきとばされてチャンバー内に堆積したと考えられる。アークプラズマの形状、状態は電極の形状、放電条件を適正化し、アークプラズマ中で触媒とともに溶融し、クラスターを形成するカーボンを増やせば歩留まりを高めることができると考えられる。従って歩留まりを高めるためには①触媒の組成、②電極の形状、③アーク放電条件、についてさらなる検討が必要である。

高真空中でアニールすることにより、余剰の炭素が結晶の欠陥部分、および先端部に移動して、欠陥を補修するとともに先端部のキャップも形成している。この現象が高真空中での現象なのか酸素がない状態でも良いのかは工業的に重要な意味を持っている。Ar、N<sub>2</sub>等の不活性ガス中で同様にSWCNTsの補修作用が発生するか検討する必要がある。

SWCNTsは合成過程での長さの制御は困難である。電界放出源としての使用、SWCNTsの異方性を利用しようとする場合には、長さをそろえるため切断する必要がでてくる。今後は切断技術についても検討が必要である。

### 5-2-2 SWCNTsの評価

cryo-TDSによりバルクSWCNTsの結晶性が評価できるようになったが、工業的に品質を保証するためにはかなり煩雑な方法である。実験室レベルではHRTEMの観察で十分であるが、さらに簡易的評価方法の開発が必要であると考ええる。

### 5-2-3 SWCNTsの応用

#### 金属ナノ粒子/SWCNT複合材料

1本のSWCNTsにおける電気伝導性はバリスティック電導によって良好であるが、SWCNTsをバルクとして応用するためにはSWCNTs間の電気伝導性を良好にする必要がある。本研究ではAgナノ粒子でSWCNTs間のIRドロップを防ぐことを試みたが十分な効果が得られなかった。この原因の一つは少量のAg NPsがSWCNTs中に分散し、担持されたが、Agのマイグレーションにより十分な量が担持しないうちに凝集し、剥離してしまったことにある。したがって、マイグレーションのない導電性粒子で検討されるべきである。もう一つの原因は粒子表面が分散性を保証するため、有機物で修飾されているため一見きれいに担持されているように観察されるが、有機物に阻害されてSWCNTs－Agナノ粒子間で十分に導伝電子の受け渡しができなかったことが考えられる。導電性金属塩溶液を含浸させ、光還元によってSWCNTsに金属を担持させれば有機物による電子移動が阻害されずさらに導電性を向上させることができる可能性がある。

## SWCNT ベースの太陽電池

本研究において、SWCNTs で光電流と光起電力が観測されたことから、SWCNTs は太陽光発電のデバイスとして応用可能であることが示された。太陽電池として使用するためには SWCNTs に  $\text{SOCl}_2$  基を修飾して p 型半導体とし、一方にアミン基を修飾して n 型半導体とする。p 型 SWCNTs と n 型 SWCNTs を積層すると両者の仕事関数の差が起電力となる。発電された電気を取り出すための電極はオーミック接合であることが必要なので各々 ITO と Al を電極として取り付けることにより、SWCNTs による太陽電池ができると考えられる（図 5-1-1 ）。

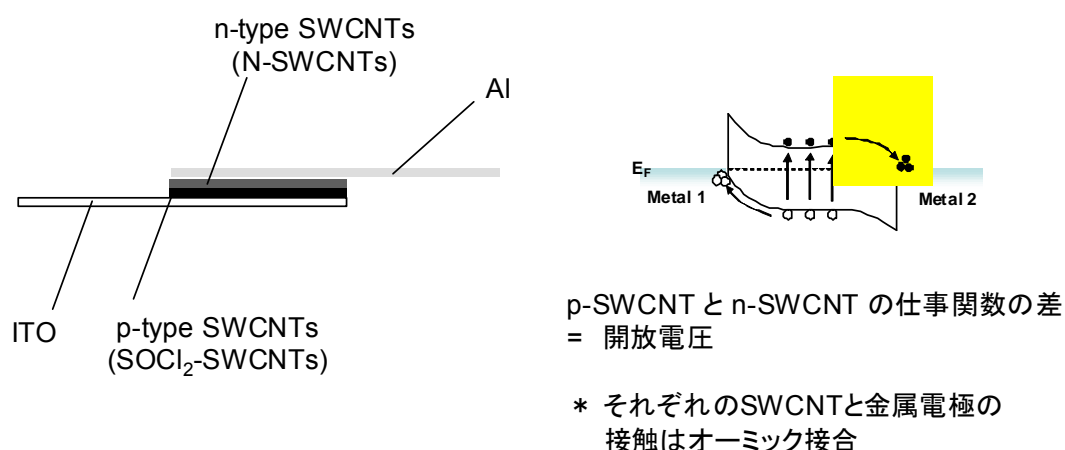


図 5-2-1 SWCNTs ベース太陽電池の設計

しかし、この構成の電池には課題が残る。最大の課題は Ag ナノ粒子との複合膜の項で記述したように SWCNTs 間の電子の受け渡しが十分でないことにある。SWCNTs をコンパクトにつめるなどの工夫が必要となる。ただし、p-n 接合の場合導電性の粒子を混合すると短絡して機能しなくなることには留意する必要がある。これに関しては、SWCNTs を適当な長さに切断し、一方向に整列させることが有効ではないかと考えられる。最も重要なのは、半導体となるのは

カイラル型 SWCNTs であるので、カイラル型 SWCNTs を作り分けられる合成方法の検討も必要である。

その他、SWCNTs にはその特長を応用することができる分野が多方面にある。SWCNTs の応用が可能と思われる例を一覧表に示す（表 5-1-1 ）。

**表 5-2-1    カ ー ボ ン ナ ノ チ ュ ー プ の 応 用 例**

分野	応用例	利用する特性
電子材料	スーパーキャパシタ	バリスティック伝導
	電界放出型電子源	バリスティック伝導
	電子デバイス	半導体
	光スイッチ	半導体
エネルギー関連	太陽電池	半導体
	2 次電池の電極	導電性・強度
	燃料電池触媒担持電極	形態・耐食性・導電性
	水素貯蔵	形状・水素との親和性
構造材料	SWCNT 線・板	強度（密度）
	樹脂・金属の強化	強度（密度）
	放熱板	熱伝導性
化学・医薬	触媒	触媒機能
	ナノカプセル	形状・サイズ・無毒



## 謝 辞

本研究は東北大学大学院環境化学研究科 田路和幸教授、石田秀輝教授、佐藤義倫助教のご指導のもとに行われた。先生方には研究活動全般にわたり終始ご指導ご鞭撻をいただいたことに深く感謝いたします。

また、本論文の作成に際し、有益なご教示を賜った東北大学環境科学科 Balachandran Jeyadevan 教授、東北大学工学研究科 橋田俊之教授に感謝いたします。

本研究を実施するにあたり多大なご支援を賜りました DOWA ホールディングス株式会社 吉川広和代表取締役会長、河野正樹取締役副会長、杉山文利取締役 CTO、DOWA テクノロジー株式会社 三原悟代表取締役社長に深く感謝いたします。

なお、本研究を実施するにあたり多大な協力をしていただいた石川雄一研究員、知的財産の権利化に努力していただいた田山健一部長、奥山浩司氏、情報収集等にご支援いただいた後川あずさ氏、津吹祐子氏に感謝いたします。